

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel ALBRAND

Ingénieur Chimiste I. N. S. A.

SYNTHESE ET ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES D'ALCOOLS α -ALLENIQUES

Soutenue le 4 Février 1972, devant la Commission d'Examen

M M. G. DESCOTES

Président

M. BERTRAND

R. GELIN

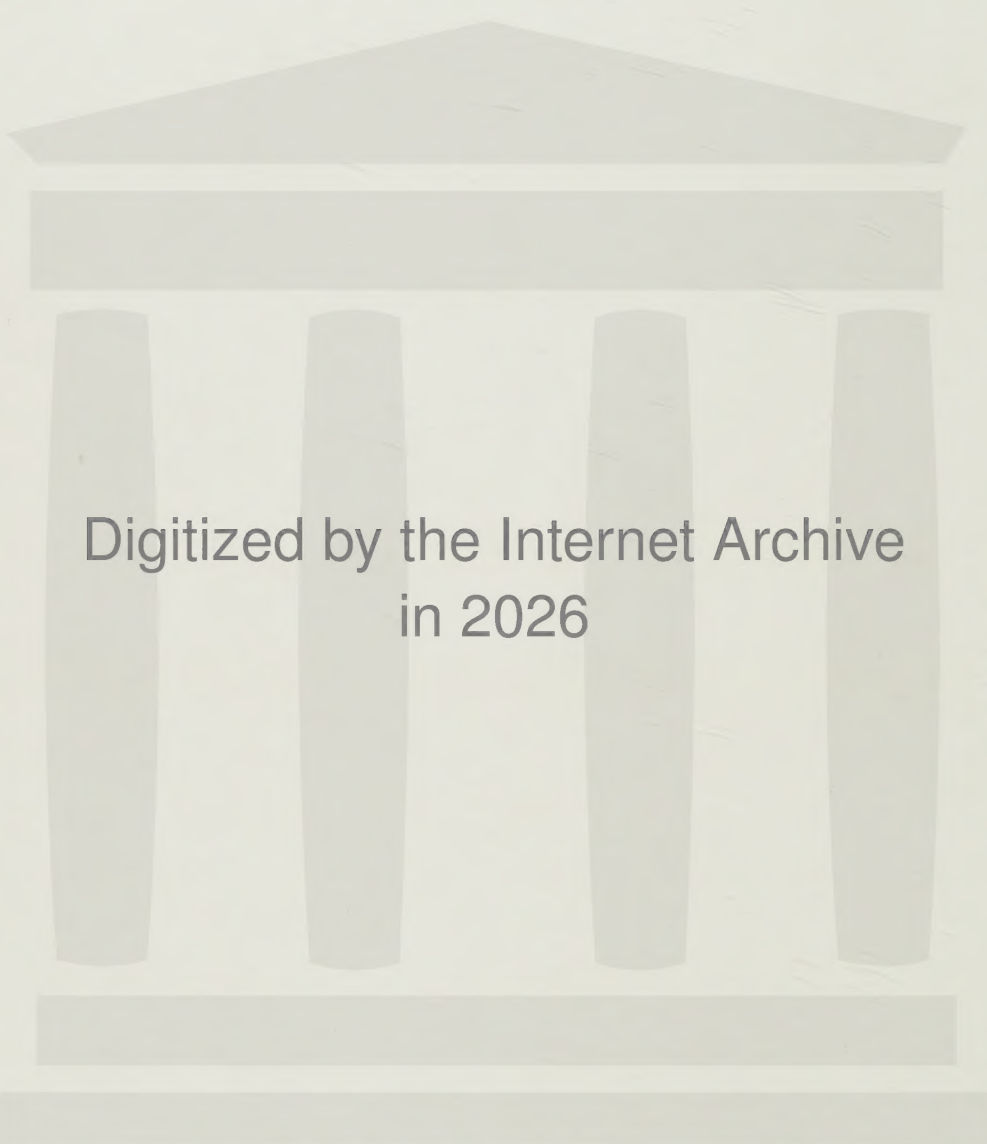
J. GORE

} Examineurs

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

72, Rue Etienne Richerand - LYON (3°)

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546306_0021

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel ALBRAND

Ingénieur Chimiste I. N. S. A.

SYNTHESE ET ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES D'ALCOOLS α -ALLENIQUES

Soutenue le 4 Février 1972, devant la Commission d'Examen

M M. G. DESCOTES

M. BERTRAND

R. GELIN

J. GORE

Président

} Examineurs



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice - Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice - Président : M. P. PONCET, Maître - Assistant.

3ème Vice - Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

U.E.R. médicale Grange - Blanche
U.E.R. médicale Alexis - Carrel
U.E.R. médicale LYON - Nord
U.E.R. médicale LYON - Sud - Ouest
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques
U.E.R. des Techniques de Réadaptation
U.E.R. de Biologie humaine
Institut Régional d'Education Physique et Sportive
U.E.R. de Mathématiques
U.E.R. de Physique
U.E.R. de Chimie et Biochimie
U.E.R. des Sciences de la Nature
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie
U.E.R. de Physique nucléaire
Institut Universitaire de Technologie I
Institut Universitaire de Technologie II
Observatoire

DIRECTEURS

M. le Professeur D. GERMAIN
M. le Professeur C. GIROD
M. le Professeur A. BERTOYE
M. le Professeur L. TOLOT
M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
M. le Professeur P. MOUNIER - KÜHN
M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
M. le Doyen J. BRACONNIER
M. le Professeur M. DUFAY
M. le Professeur D. GAUTHERON
M. le Professeur L. DAVID
M. le Professeur J. CHANEL
M. le Professeur A. SARAZIN
M. le Professeur L. FEUVRAIS
M. J. GALLET
M. le Professeur J. H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

A MONSIEUR R. GELIN

PROFESSEUR

A

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

En témoignage de mon profond respect

A MADAME S. GELIN

MAITRE - ASSISTANTE

A

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Qu'elle veuille bien trouver ici

l'hommage de ma très vive reconnaissance

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Organique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur R. GELIN .

Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous proposant ce travail et la bienveillance avec laquelle il a guidé nos recherches.

Que Madame S. GELIN, Maître Assistante à l' I. N. S. A. trouve ici le témoignage de notre profonde reconnaissance et de nos sincères remerciements pour la bienveillante sollicitude avec laquelle elle a constamment guidé nos recherches ainsi que pour les précieux enseignements que nous lui devons.

Nous remercions le Professeur G. DESCOTES pour le grand honneur qu'il nous a accordé en acceptant de présider notre Jury de Thèse, qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance et de notre profond respect.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre gratitude à Monsieur M. BERTRAND, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille et à Monsieur J. GORE, Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard de Lyon, pour le grand honneur qu'ils nous ont accordé en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nous remercions également Monsieur le Professeur J. DELMAU et son service de Résonance Magnétique Nucléaire pour leur aide précieuse , ainsi que Monsieur J. GORE et son service pour les études de spectrographie de masse.

Nous exprimons tous nos remerciements au personnel du Laboratoire de Microanalyse du C. N. R. S. de Lyon pour leur précieux dévouement.

Puissent enfin tous nos camarades de Laboratoire trouver ici l'expression de notre très sincère amitié.

INTRODUCTION

Il est connu depuis longtemps qu'au cours de certaines réactions, des composés acétyléniques se transforment en composés alléniques. Le but de ce travail a été l'étude de quelques unes de ces réactions afin de déterminer les facteurs qui orientent soit vers l'allénique soit vers l'acétylénique en les appliquant plus particulièrement à la recherche de méthodes de synthèse d'alcools α ou β -acétyléniques et α -alléniques.

Les alcools α -alléniques ainsi préparés, diversement substitués sur le système allénique ou sur la fonction alcool ont été étudiés dans des réactions d'isomérisation en milieu acide et d'oxymercuration.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA SYNTHÈSE D'ALCOOLS α , β -ACÉTYLENIQUES
ET α -ALÉNIQUES

A- ALCOOLS PRIMAIRES α -ACÉTYLENIQUES

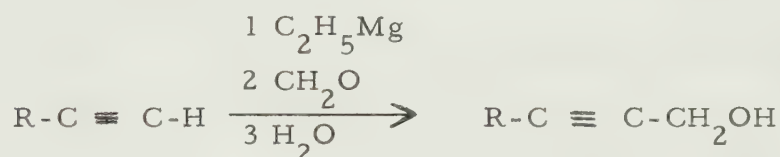
Les méthodes employées pour la préparation d'alcools primaires α -acétyléniques sont les suivantes :

- Action d'un halogénure d'alcoyle sur le dérivé sodé de l'éther tétrahydropyrannilique de l'alcool propargylique (1-2)



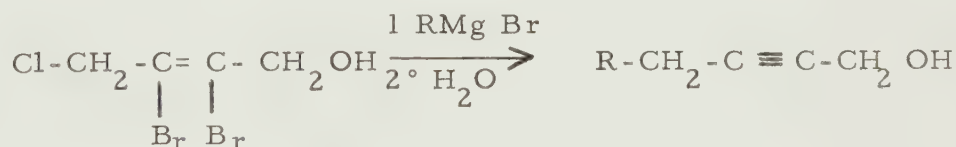
La fonction alcool peut être aussi bloquée par l'éthyl vinyl éther (3)

- Action du formaldéhyde sur les alcynures magnésiens mixtes. Cette méthode est utilisée par de nombreux auteurs (4-13)



- Alcoylation sélective de l'alcool propargylique par l'amidure de lithium dans l'ammoniac liquide (14)

- Action d'un bromure d'alcoyl magnésium en excès sur le dibromo-2,3 chloro-4 butène-2 ol-1 (15)

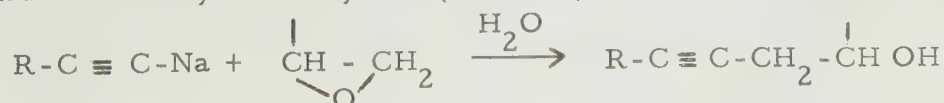


- Action des organomagnésiens sur le chloro-4 butyne-2 ol-1. (16-18). Mais dans ce cas l'alcool acétylénique obtenu est souillé par son isomère allénique.

B- ALCOOLS β -ACÉTYLENIQUES

Les deux méthodes de préparation citées dans la littérature sont les suivantes :

- Action des acétylures de sodium ou de lithium dans l'ammoniac liquide sur l'oxyde d'éthylène (8, 19, 20) ou de ses dérivés (21)



Action d'un dérivé métallique propargylique sur un composé carbonylé .

Avec le bromure de propargyl magnésium l'alcool obtenu contient très peu de son isomère allénique (22-27). Les magnésiens des bromo-1 alcynes-2 donnent un mélange d'alcools acétyléniques et alléniques (28-29).

Le bromure de propargyl aluminium donne lui aussi un alcool acétylénique pur (23, 27, 30-34).

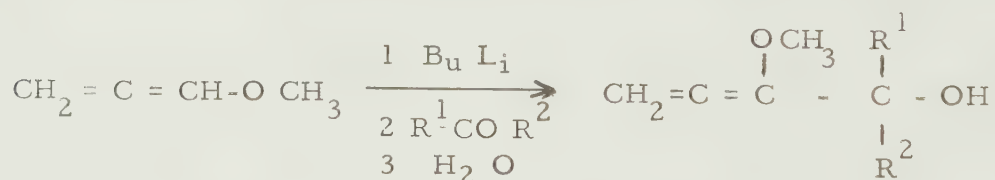
Mais la réaction la plus étudiée dans la littérature est celle réalisée en présence de zinc selon la méthode de Reformatsky (28, 35-49). Mais le plus souvent le produit obtenu contient une grande quantité d'alcool allénique isomère. Même avec le bromure de propargyle l'alcool obtenu peut contenir son isomère allénique (28, 41, 48-50).

C- ALCOOLS α -ALLENIQUES

Les différentes méthodes de préparation des alcools α -alléniques sont les suivantes :

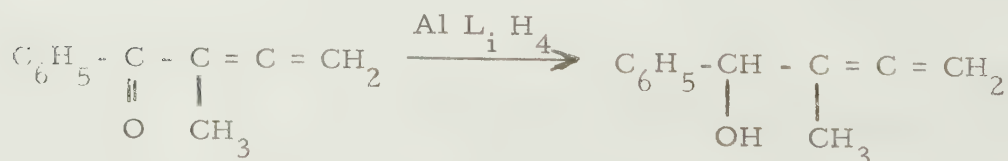
- Addition des dérivés métalliques propargyliques aux dérivés carbonylés. Mais le plus souvent on obtient un mélange d'alcools alléniques et acétyléniques (28-29, 35-50)

ARENS et coll (51) obtiennent des alcools α -alléniques tertiaires avec d'excellents rendements dans une réaction similaire



- Réduction de cétones α -alléniques

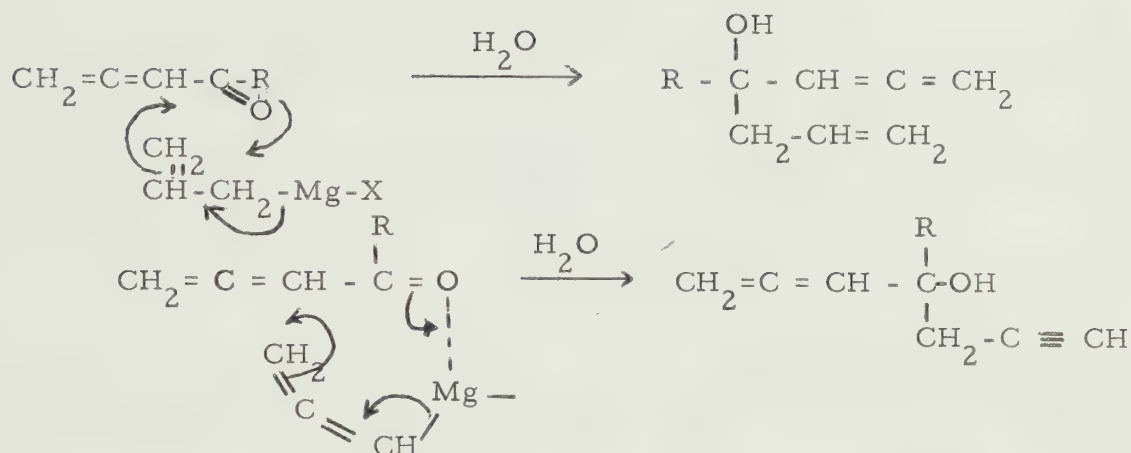
Ce procédé est décrit par F. BARDONNE GAUDEMAR (52)



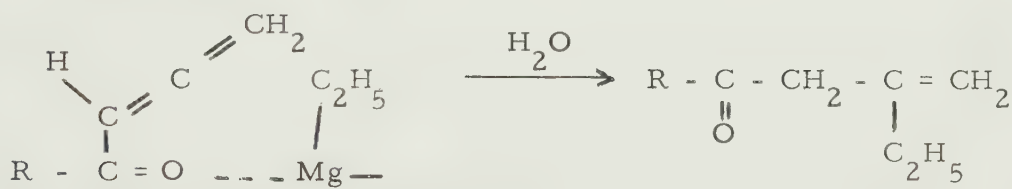
Il est repris par BERTRAND et J. LEGRAS (53), RUSSEL et WEEDON (54)

- Addition des magnésiens α non saturés sur des cétones alléniques.

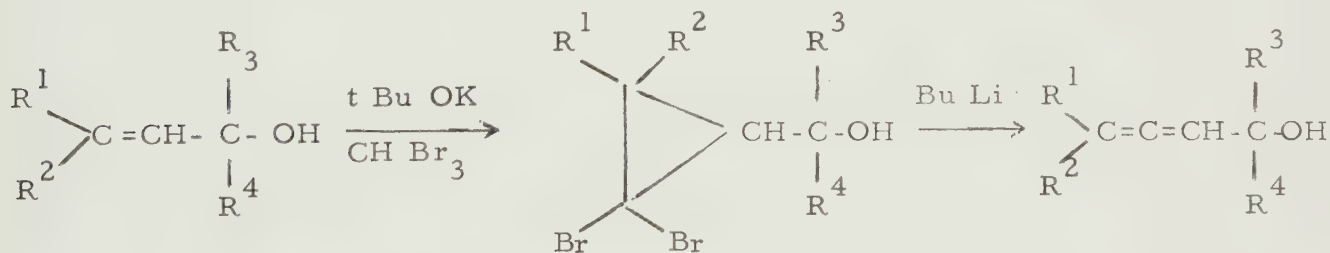
Cette méthode est développée par BETRAND et coll. (55)



avec un magnésien saturé ils obtiennent une cétone éthylénique

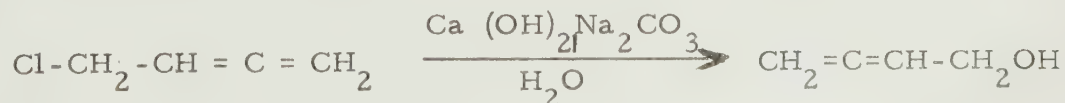


- Addition du dibromo carbène sur un alcool α -éthylénique suivie d'une réduction par le butyl lithium. BERTRAND et MAURIN (56, 57)

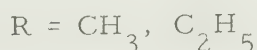
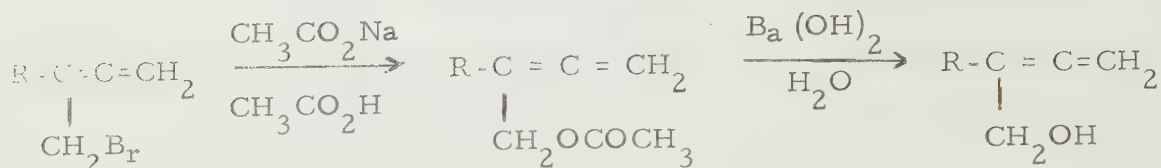


- Hydrolyse d'halogénures α -alléniques

CAROTHERS et coll. (58) préparent ainsi le premier alcool α -allénique cité dans la littérature



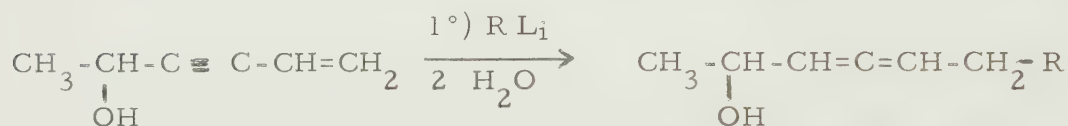
TRAYNARD (59) utilise cette méthode pour préparer des alcools α -alléniques à partir de bromures α -alléniques.



MICHEL et TROYANOWSKI (60) étendent ce procédé à toute une série de groupes R. Ils saponifient par de la soude en solution méthanolique.

- Addition en 1, 4 sur un ényneol

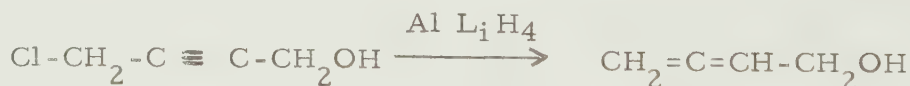
Cette réaction est étudiée par KORMER et PETROV (61)



- Action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium sur les éthers tétrahydropyranniliques d'alcools α -acétyléniques. LANDOR et coll. (62-63)

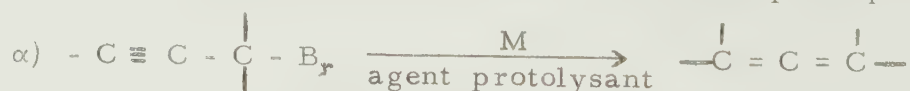


Ce procédé dérive de celui de BAILEY et PFEIFER (64)

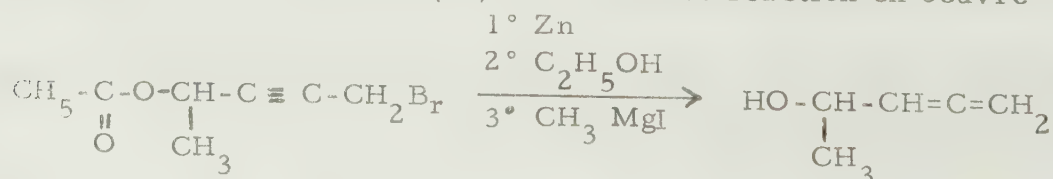


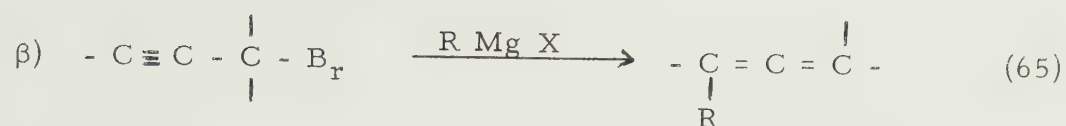
- Substitution de l'halogène dans les éthylogues des halogénures α -fonctionnels.

Cette méthode repose sur deux réactions principales



GAUDEMAR et P. PERRIOT (65) mettent cette réaction en oeuvre





C'est le procédé que nous avons employé en traitant le chloro-4-butyne-2 ol-1 par une série d'organomagnésiens mixtes.

CHAPITRE II

TRANSPOSITION PROPARGYL-ALLENYLIQUE

La transposition propargyl-allénylique est la méthode la plus générale et la plus employée pour introduire le système allénique dans une molécule. Parmi les réactions qui mettent en jeu ce réarrangement, on peut distinguer trois types de réactions :

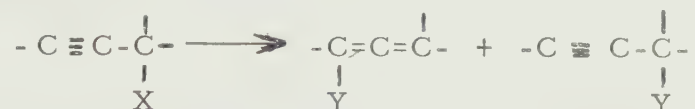
- isomérisation d'une triple liaison réalisée le plus souvent par un réarrangement prototropique.
- substitution nucléophile d'un composé α -acétylénique.
- réarrangement mettant en jeu un intermédiaire métallique d'un halogénure α -acétylénique.

Nous avons étudié plus particulièrement la substitution nucléophile et le réarrangement mettant en jeu un intermédiaire métallique.

SUBSTITUTION NUCLEOPHILE

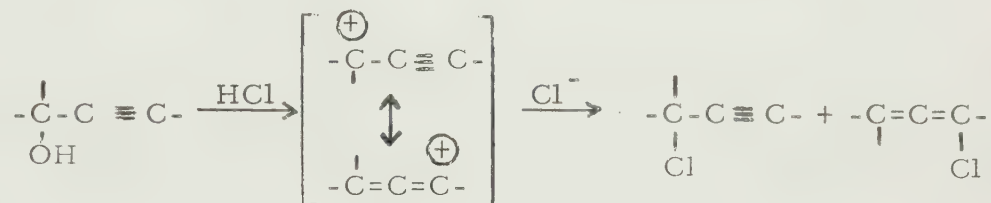
A - GENERALITES

L'attaque d'un acétylénique α -substitué par un groupe adéquat au moyen d'un réactif Y nucléophile fait intervenir de façon générale cette transposition propargylique :



La substitution du groupe hydroxyle par un halogène provoque souvent cette transposition.

L'action de l'acide chlorhydrique sur des alcools α -acétyléniques tertiaires donne un mélange de chlorure acétylénique et allénique (66-69).

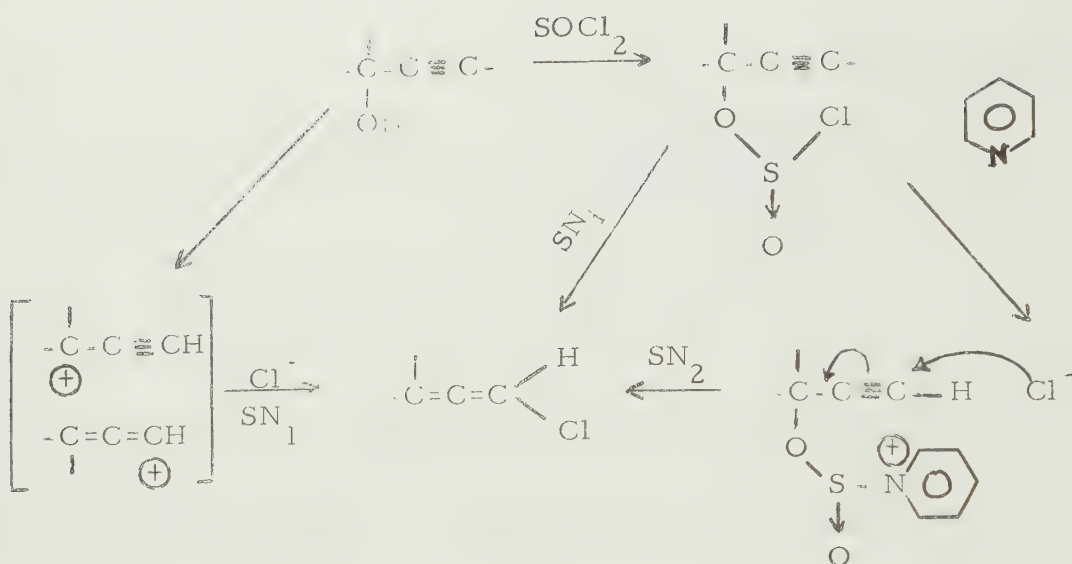


Un réarrangement postérieur à la réaction peut donner les chlorures diéniques conjugués (66, 67, 69). Mais dans certains cas, avec des alcools lourds, on peut obtenir seulement le chlorure allénique (70). La formation d'un seul produit peut être due à l'insolubilité du produit formé qui échappe à l' "équilibration".

De même, l'action de l'acide bromhydrique en présence de bromure d'ammonium et de chlorure cuivreux donne un mélange de bromures acétyléniques et alléniques. Le bromure allénique est majoritaire (71, 72).

Avec le chlorure de thionyle, la nature du produit obtenu dépend des conditions opératoires (73, 74). La présence de pyridine favorise la formation de chlorure acétylénique, l'éther favorise la transposition.

La formation de chlorures alléniques à partir d'alcools tertiaires propargyliques très encombrés stériquement, peut résulter de trois mécanismes différents, SN_1 , SN_2 ou SN_i (73, 75).

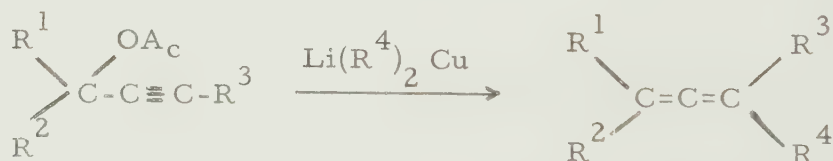


Avec le tribromure de phosphore en présence de pyridine, on obtient l'halogénure acétylénique en grande proportion (71, 76). Mais dans certains cas particuliers, on peut obtenir le bromure allénique (77). Avec le trichlorure de phosphore, on n'obtient pas les chlorures correspondants (78, 79).

Certains alcools acétyléniques chlorés ou fluorés réagissent avec le tétrafluorure de soufre. L'isomère allénique est majoritaire (80, 81). Les iodures alléniques sont obtenus par transposition (LANDOR et coll. 82).

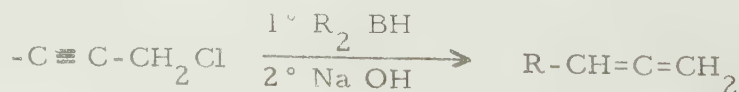
La substitution nucléophile de l'halogène d'un halogénure α -acétylénique par les ions azote, phénylsulfure (83) et cyanure (84, 85) implique la transposition propargylique.

RONA et CRABLE (86) obtiennent l'isomère allénique dans la réaction:

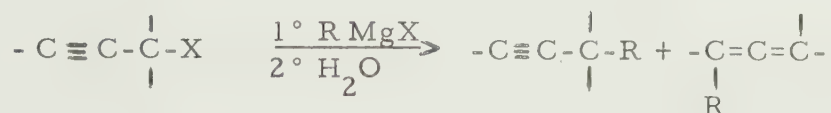


L'action de l'hydruure double d'aluminium et de lithium sur les halogénures propargyliques entraîne souvent ce type de transposition (87, 63).

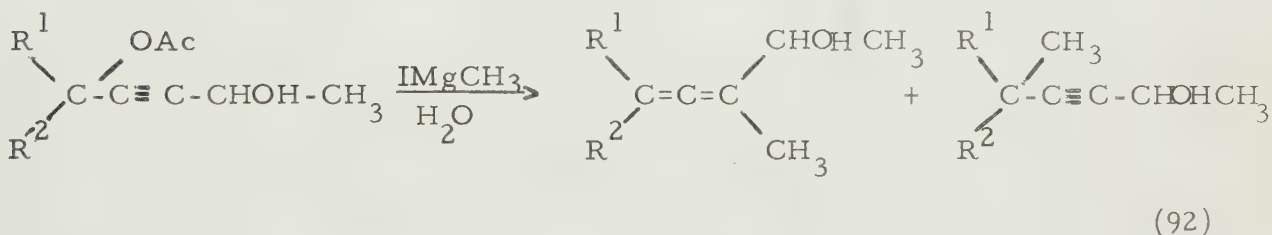
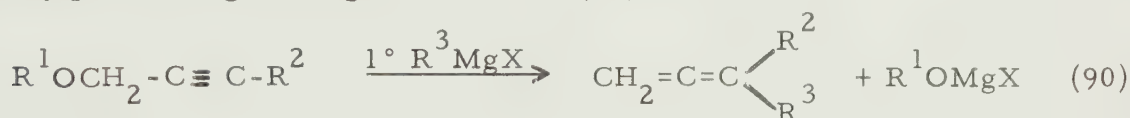
La substitution de l'halogène peut être aussi réalisée avec un dialcoyl-borane (89).



L'action d'un organomagnésien sur un halogénure propargylique fournit un mélange de composés acétyléniques et alléniques (107-115).



La transposition propargylique se produit aussi lors de la substitution du groupe alkoxy d'un éther acétylénique (90, 91) ou du groupe acétoxy par un organomagnésien mixte (92).



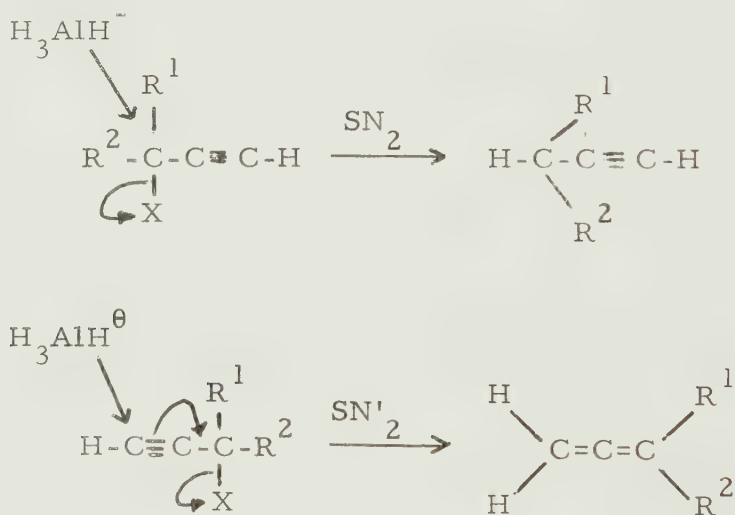
Nous avons particulièrement étudié l'action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium et des organomagnésiens mixtes sur des composés acétyléniques.

SUBSTITUTION D'UN ACÉTYLENIQUE α -SUBSTITUÉ PAR UN ION HYDRURE

I- Partie bibliographique

Cette réaction est surtout illustrée dans la littérature par l'étude de la déshalogénéation des bromures ou des chlorures α -acétyléniques. Le générateur d'ion hydrure employé est l'hydrure double d'aluminium et de lithium. Le couple zinc cuivre en milieu éthanolique anhydre peut être aussi employé.

WOTIZ (87) et JACOBS et coll. (94, 93) étudient l'action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium sur les halogénures propargyliques. Les composés acétyléniques ou alléniques pouvant se former par les mécanismes suivants :

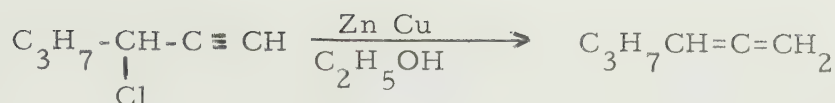


Si R^1 et R^2 sont des groupes alcoyles, l'encombrement stérique défavorise fortement la voie SN_2 , seul le mécanisme SN'_2 se produit. Si $\text{R}^1 = \text{H}$ et $\text{R}^2 =$ groupe alcoyle, SN'_2 reste majoritaire. Si $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, SN'_2 devient pratiquement inexistant.

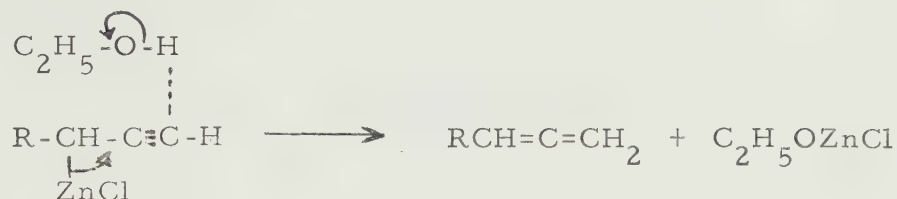
Ceci est infirmé par WOTIZ et coll. (95).



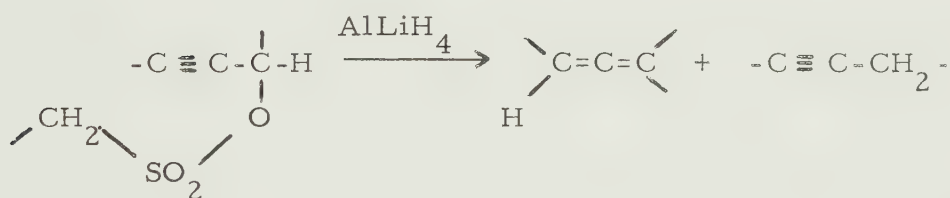
Aucune trace d'allène n'est mise en évidence. Le remplacement de l'hydrure d'aluminium et de lithium par le couple zinc cuivre, favorise la transposition propargylique. Ainsi, HENNION et coll. (96) n'obtiennent que l'hydrocarbure allénique à partir du chloro-3 hexyne-1.



Le mécanisme serait le suivant :



BORDON et COREY (97) substituent un groupe sulfite par l'ion hydrure:

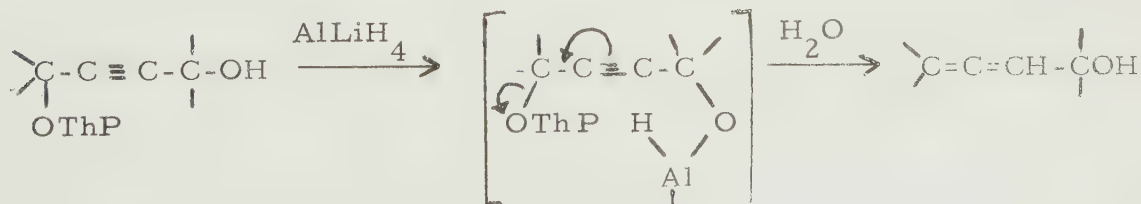


Il faut dissocier le cas où une fonction alcool est présente : la formation d'alcoolate avec l'hydrure double oriente la réaction vers le composé allénique. Les groupes partants, généralement mis en oeuvre étant X=halogènes ou OThP : tétrahydropyranyl-2' oxy.

BAILEY et PFEIFER (64) préparent ainsi le butadiène-2, 3 ol-1.

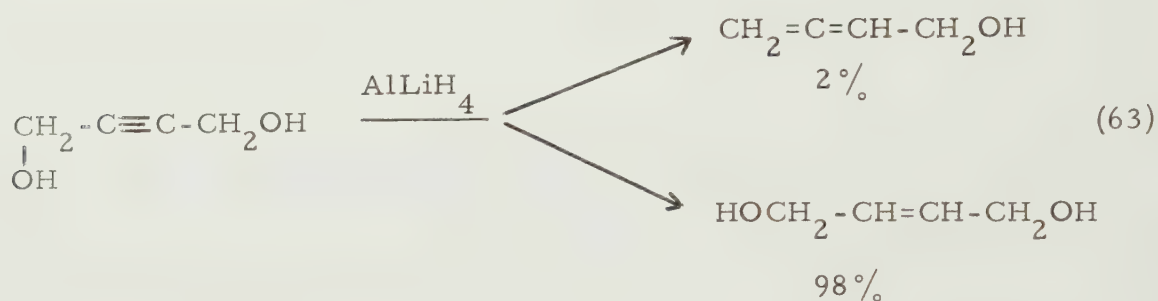


Les éthers tétrahydropyranniques d'alcools α-acétyléniques traités par l'hydrure double d'aluminium et de lithium conduisent à des composés alléniques sans traces de composés acétyléniques (63).

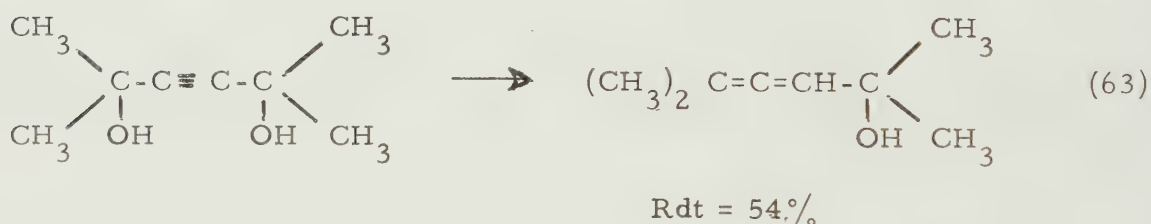


avec des rendements de l'ordre de 70 à 90%. Les carbones portant la fonction alcool ou pyranxyloxy pouvant être primaires, secondaires ou tertiaires. Les substituants étudiés étant H et C₃H₇ pour les carbones secondaires, CH₃ et C₂H₅ pour les tertiaires.

Le groupe hydroxyle est un très mauvais groupe partant (63). C'est ainsi que le butyne-2 diol-1, 4 soumis à l'action de l'hydrure d'aluminium et de lithium donne essentiellement du butène-2 diol-1, 4.

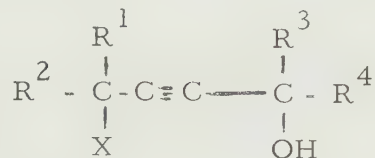


Si les carbones portant les groupes hydroxyles sont tertiaires, la substitution devient possible :



II- Synthèse d'alcools α -alléniques

Nous avons soumis à l'action de l'hydruure de lithium et d'aluminium des composés du type :



avec $\text{R}^1 = \text{H}$ ou CH_3
et $\text{X} = \text{OPy}$ et OCH_3

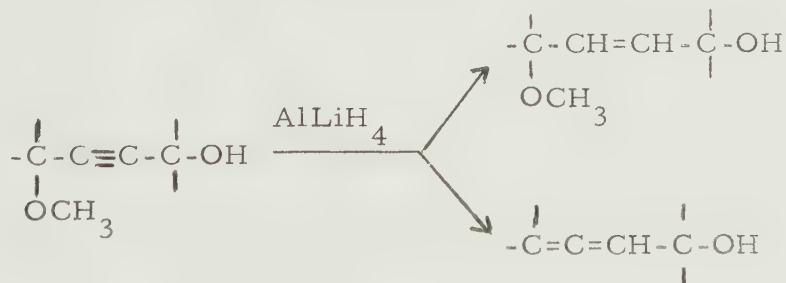
afin de synthétiser des alcools α -alléniques diversement substitués et nous avons comparé les facilités respectives de départ de deux groupes portant $\text{X} = \text{OPy}$ et OCH_3

Si conformément aux résultats de LANDOR (63) l'élimination du groupe tétrahydropyranyl-2' oxy s'est montrée facile quel que soit le degré de substitution de l'alcool ou de l'éther, il n'en est pas de même avec le groupe méthoxy.

La formation d'alcool allénique résultant du départ du groupe méthoxy ne se fait en proportion notable que lorsque le carbone portant le groupe méthoxy est tertiaire. Les groupes méthyles par leur effet inductif favorisent ce départ.

Il est également constaté que si les substituants sont attachés à l'atome de carbone portant la fonction alcool, l'élimination du groupe méthoxy fixé à un carbone primaire est facilitée.

Si le groupe méthoxy n'est pas éliminé, il y a réduction de la triple liaison comme dans le cas des alcools α -acétyléniques (98).

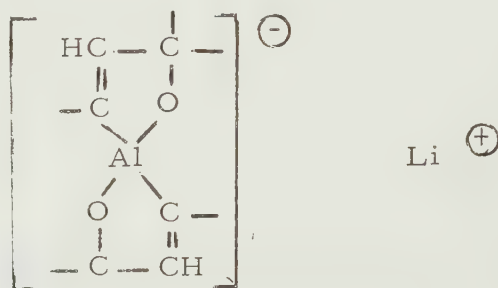


Remarquons que le remplacement du groupe hydroxyle par un groupe méthoxy dans le butyne-2 diol-1,4 fait passer le pourcentage d'alcool allénique de 2 à 14% dans le mélange d'alcool allénique et éthylénique obtenu.

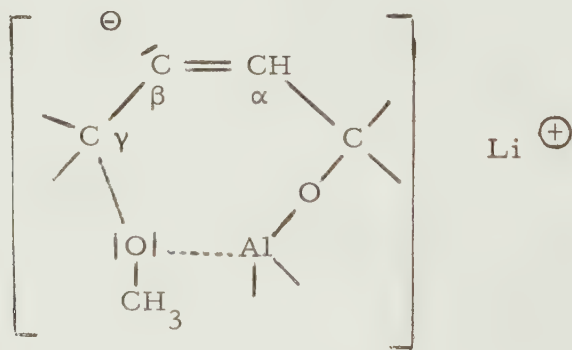
Le composé éthylénique obtenu est cis. Nous avons établi sa configuration en le comparant à des échantillons de composés trans et cis

préparés de façon non équivoque.

La réduction de la triple liaison d'alcools acétyléniques (98, 197, 198) par l'hydrure double d'aluminium et de lithium donne des composés trans. ATTEMBURROW et al. (98) pour expliquer l'obtention de produits trans proposent un intermédiaire identique à celui de la réduction des alcools allyliques (199).



Les alcools α -acétyléniques que nous avons traités par l'hydrure d'aluminium et de lithium possèdent en β de la triple liaison un groupe méthoxy. Le groupe hydroxyle va réagir avec l'hydrure pour donner une liaison oxygène aluminium. Mais ici un doublet libre de l'oxygène du groupe méthoxy doit pouvoir donner une "pseudo liaison de coordinance" avec une orbitale vacante de l'aluminium. Cette sorte de liaison serait du même type que celle proposée par TODA et AKAGI (200) entre le brome et le mercure lors du traitement du tétraphényl-1, 1, 4, 4 bromo-2 butadiène-2, 3 ol-1 par l'acétate mercurique. Ceci aurait pour effet de maintenir les deux groupes hydroxy et méthoxy du même côté, le produit obtenu alors étant cis.



Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

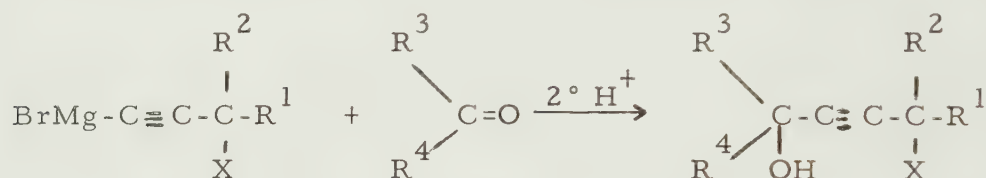
Action de l'hydrure d'aluminium et de lithium
sur les alcools α -acétyléniques γ -méthoxy

$\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \diagdown \\ \qquad \qquad \\ \text{OCH}_3 \qquad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \% \\ \diagup \text{C} = \text{C} = \text{CH} - \text{C} \diagdown \\ \qquad \qquad \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \% \\ \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \text{ cis} \\ \qquad \qquad \\ \text{OCH}_3 \qquad \text{OH} \end{array}$
$\text{CH}_3\text{OCH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$	14	86
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	40	60
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{OCH}_3 \end{array}$	> 95	< 5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	47	53
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OCH}_3 \\ \diagup \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{OH} \end{array}$	68	32

III- Synthèse des alcools α -acétyléniques γ -substitués par les groupes tétrahydropyrannyloxy, méthoxy ou par Cl.

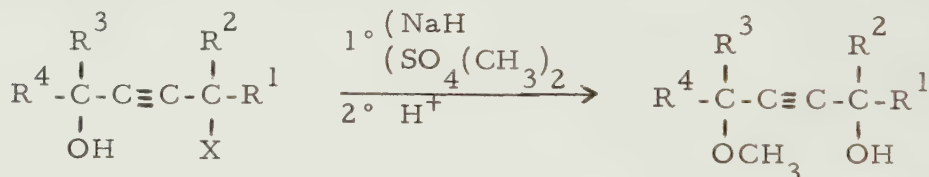
a)- alcools α -acétyléniques γ -substitués par les groupes tétrahydropyrannyloxy ou méthoxy.

Ces composés soumis à l'action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium sont synthétisés par les procédés classiques. Action du magnésien de l'alcool bloqué sous forme d'éther méthylique ou tétrahydropyrannylique sur les composés carbonylés appropriés:

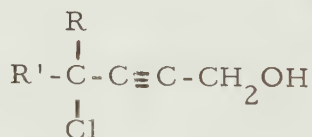


X = OCH₃ ou OThP

Lorsque X = OThP on peut aussi préparer l'éther méthylique de la fonction alcool libre, puis débloquent l'autre fonction alcool :

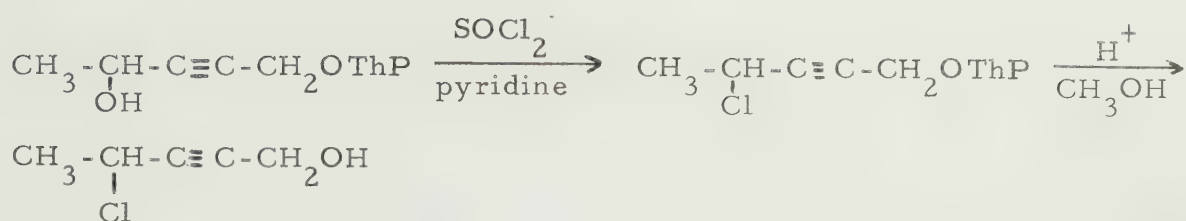


b)- Monochlorures mono-alcools du type :

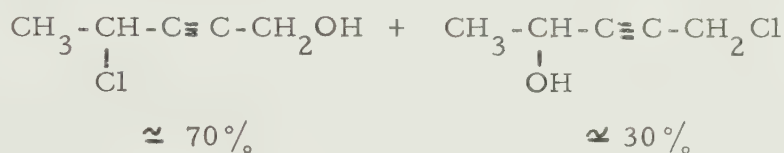


Nous avons essayé de synthétiser ces composés afin de les soumettre à l'action de l'hydrure d'aluminium et de lithium et surtout en vue d'une étude sur les organomagnésiens.

α) Lorsque R=CH₃, R'=H, le composé décrit dans la littérature (62) semblait d'accès facile par action du chlorure de thionyle en milieu pyridine sur le tétrahydropyrannyl-2' oxy-1 pentyne-2 ol-4, suivie du déblocage de la fonction alcool :



Malheureusement, nous n'avons pas pu synthétiser le chloro-4 pentyne-2 ol-1 par cette méthode. Quelles que soient les conditions opératoires, nous obtenons un mélange de mono-chlorures mono-alcools isomères : le chloro-4 pentyne-2 ol-1 et le chloro-5 pentyne-3 ol-2 :

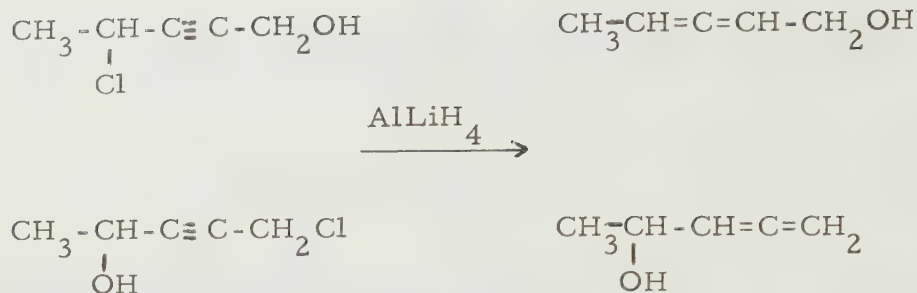


Dans les conditions réactionnelles, la fonction alcool primaire est débloquée et elle entre en compétition avec la fonction alcool secondaire dans la substitution nucléophile. Cette desalcoylation pourrait être due au chlorhydrate de pyridine (99).

Des essais de substitution par le chlorure de thionyle en milieu HMPT donnent un mélange plus complexe dans lequel nous identifions les deux chlorures précédemment décrits à côté de deux autres composés qu'il n'a pas été possible de séparer en CPV préparative. Les spectres RMN effectués sur des mélanges laisseraient supposer la présence du dichloro-1,4 pentyne-2 et d'un composé allénique (le chloro-2 pentadiène-2,3 ol-1).

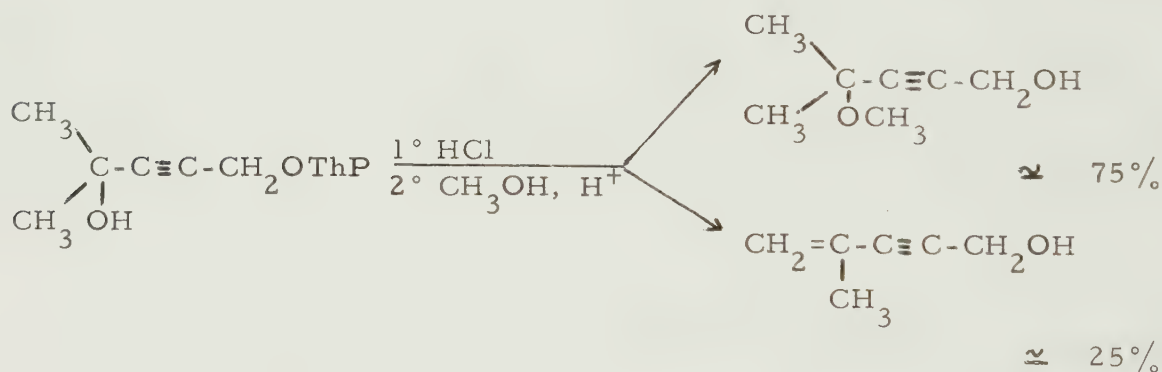


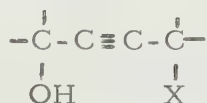
Les deux monochlorures mono-alcools isomères séparés en CPV préparative présentent des spectres RMN très voisins. Les attributions de structure ont pu être faites en soumettant différents mélanges à l'action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium, les alcools α -alléniques obtenus étant connus et ayant été synthétisés par ailleurs :



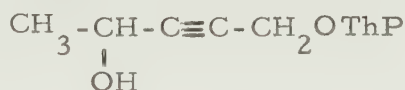
De l'alcool allénique obtenu majoritairement on déduit la structure du chlorure le plus abondant dans le mélange initial.

β) Lorsque $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, l'action de l'acide chlorhydrique concentré n'a pas permis d'isoler le monochlorure mono-alcool recherché, le composé obtenu se décomposant par chauffage au cours de la distillation. En traitant le mélange brut précédent par du méthanol, nous obtenons un mélange de méthoxy-4 méthyl-4 pentyne-2 ol-1 et de méthyl-4 pentène-4 yne-2 ol-1.



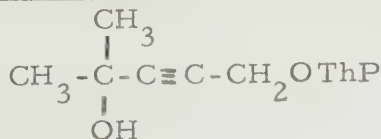
IV- Partie expérimentale1- Synthèse d'alcools α -acétyléniques γ -substitués par les groupes tétra-hydropyrannyloxy, méthoxy et par Cl.a) X=OThP et OCH₃Mode opératoire général selon (62)

0,43 mole d'alcool propargylique bloqué dissous dans 60 cm³ de THF est ajoutée goutte à goutte en refroidissant au bain de glace à une solution de 0,45 mole de magnésien de bromure de butyle dans 250 cm³ de THF anhydre. L'agitation est maintenue une heure. On ajoute alors 0,47 mole de composé carbonylé dissous dans 100 cm³ de THF goutte à goutte dans le milieu réactionnel maintenu à 0°C. L'agitation est maintenue trois heures. L'hydrolyse est réalisée avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther. Le produit organique est distillé sous pression réduite.

Tétrahydropyrannyl-2' oxy-1 pentyne-2 ol-4

A partir de 126 g (0,9 mole) d'alcool propargylique bloqué par le dihydropyranne et 42 g (0,95 mole) d'acétaldéhyde on recueille 83g (0,452 mole) de tétrahydropyrannyl-2' oxy-1 pentyne-2 ol-4.

Rendement = 50 %

Eb₂ = 132°Cn_D²² = 1,4780Littérature (62) Eb_{1,2} = 115°CTétrahydropyrannyl-2' oxy-1 méthyl-4 pentyne-2 ol-4

A partir de 126 g (0,9 mole) d'alcool propargylique bloqué par le dihydropyranne et 56 g (0,95 mole) d'acétone on recueille 107 g (0,54 mole) de tétrahydropyrannyl-2' oxy-1 méthyl-4 pentyne-2 ol-4.

Rendement = 60%

$Eb_2 = 131^\circ C$

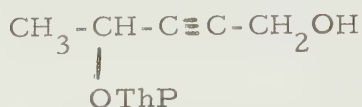
$Eb_{0,1} = 105-108^\circ C$

Littérature (100)

$n_D^{21} = 1,4760$

$n_D^{20} = 1,4742$

Tétrahydropyrannyl-2' oxy-4 pentyne-2 ol-1



A partir de 154 g (1 mole) de tétrahydropyrannyl-2' oxy-3 butyne-1 et 90 g (3 moles) de formol dépolymérisé on recueille 85 g (0,46 mole de tétrahydropyrannyl-2' oxy-4 pentyne-2 ol-1.

Rendement = 46%

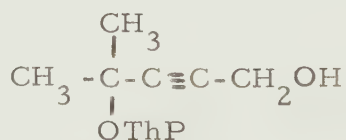
$Eb_2 = 131-132^\circ C$

$n_D^{23} = 1,4765$

Analyse $C_{10}H_{16}O_3$

Calc. % : C 65,19 H 8,75
Tr. : 64,92 8,67

Tétrahydropyrannyl-2' oxy-4 méthyl-4 pentyne-2 ol-1



A partir de 168 g (1 mole) de tétrahydropyrannyl-2' oxy-3 méthyl-3 butyne-1 et 90 g (3 moles) de formol dépolymérisé on recueille 89 g (0,45 mole) de tétrahydropyrannyl-2' oxy-4 méthyl-4 pentyne-2 ol-1.

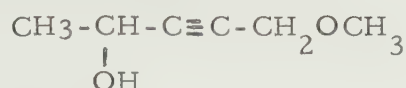
Rendement = 45%

$Eb_2 = 133-137^\circ C$

$n_D^{23} = 1,4732$

Analyse : $C_{11}H_{18}O_3$

Calc. % : C 66,64 H 9,15
Tr. : 66,54 9,28

Méthoxy-5 pentyne-3 ol-2

A partir de 70 g (1 mole) de méthoxy-1 propyne-2 et de 44,8 g (1,1 mole) d'acétaldéhyde on recueille 60 g (0,52 mole) de méthoxy-5 pentyne-3 ol-2.

Rendement = 52 %

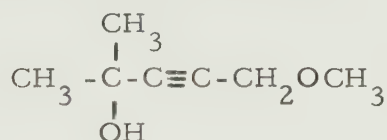
$\text{Eb}_{0,5} = 73^\circ\text{C}$

$\text{Eb}_{1,2} = 91^\circ\text{C}$

Littérature (101)

$n_D^{23} = 1,4535$

$n_D^{23} = 1,4550$

Méthoxy-5 méthyl-2 pentyne-3 ol-2

A partir de 70 g (1 mole) de méthoxy-1 propyne-2 et 69,8 g (1,1 mole) d'acétone on recueille 56 g (0,44 mole) de méthoxy-5 méthyl-2 pentyne-3 ol-2.

Rendement = 44 %

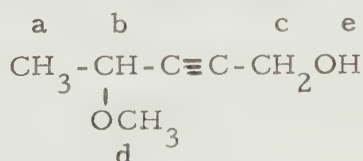
$\text{Eb}_8 = 86^\circ\text{C}$

$\text{Eb}_{13} = 103^\circ\text{C}$

Littérature (102)

$n_D^{20} = 1,4495$

$n_D^{20} = 1,4530$

Méthoxy-4 pentyne-2 ol-1Méthode A

A partir de 84 g (1 mole) de méthoxy-3 butyne-1 et 90 g (3 moles) de formol dépolymérisé on recueille 67 g (0,59 mole) de méthoxy-4 pentyne-2 ol-1.

Rendement = 59%

Méthode B

On ajoute 0,4 mole de tétrahydropyranyl-2' oxy-1 pentyne-2 ol-4 à une suspension de 0,4 mole d'hydruure de sodium dans 400 cm³ d'éther anhydre. Une fois l'alcoolate formé, on introduit 0,4 mole de sulfate de méthyle. Le milieu réactionnel est hydrolysé sur glace, la phase aqueuse extraite à l'éther. Une fois l'éther éliminé, le résidu est traité trois heures à reflux par du méthanol contenant un peu d'acide chlorhydrique. On hydrolyse, extrait à l'éther puis l'éther chassé, le produit organique est distillé sous pression réduite. On recueille 25 g de méthoxy-4 pentyne-2 ol-1.

Rendement = 54%

Eb₁ = 80°C

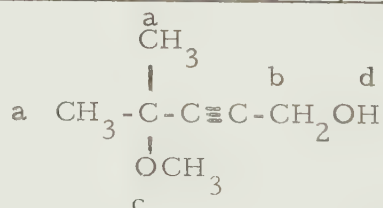
$n_D^{21} = 1,4542$

Analyse : C₆H₁₀O₂

Calc. % :	C	63,13	H	8,83
Tr.	:	62,82		8,64

RMN δ ppm (CCl₄) (a) : 1,38; (b) : 4,12; (c) : 4,22; (d) : 3,33; (e) : 4,2
Jb, a = 6,5 Hz, Jb, c = 1,7 Hz.

Méthoxy-4 méthyl-4 pentyne-2 ol-1



Méthode A

A partir de 98 g (1 mole) de méthoxy-3 méthyl-3 butyne-1 et 90 g (3 moles) de formol dépolymérisé on recueille 68 g de méthoxy-4 méthyl-4 pentyne-2 ol-1.

Rendement = 52%

Eb₂ = 85°C

$n_D^{21} = 1,4571$

Analyse : C₇H₁₂O₂

Calc. % :	C	65,59	H	9,44
Tr	:	65,43		9,38

RMN δ ppm (CCl₄) (a) : 1,41; (b) : 4,23; (c) : 3,32; (d) : 4,35

Méthode B

39,6 g (0,2 mole) de tétrahydropyrannyl-2' oxy-1 méthyl-4 pentyne-2 ol-4 dans 100 cm³ de chloroforme sont traités par 100 cm³ d'acide chlorhydrique commercial et 6 g de chlorure de calcium. Le milieu réactionnel est hydrolysé dans de la glace et extrait avec du chloroforme. Une fois le chloroforme éliminé, le résidu est traité par du méthanol contenant un peu d'acide chlorhydrique. Après hydrolyse et extraction à l'éther, on distille sous pression réduite.

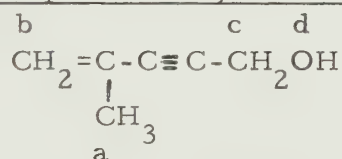
On obtient 61 g d'un mélange (Eb₂ = 70-85°C) contenant 25% de méthyl-4 pentène-4 yne-2 ol-1 et 75% de méthoxy-4 méthyl-pentyne-2 ol-1 précédemment décrit.

Ces composés sont séparés par CPV préparative.

Colonne SE 30 (6,6 m de long) gaz vecteur H₂, débit 300 cm³/mn.

Températures = injecteur : 180°C; colonne : 120°C; détecteur : 200°C ; collecteur : 80°C.

Méthyl-4 pentène-4 yne-2 ol-1



$$n_D^{23} = 1,4757, \text{ littérature (88, 105) } Eb_2 = 62^\circ, \quad n_D^{20} = 1,4743$$

RMN δ ppm (CCl₄) (a) : 1,88; (b) : 5,25; (c) : 4,32; (d) : 4,36

J_{b,a} = 1,5 Hz

b) X = Cl

L'action du chlorure de thionyle sur une mole de tétrahydropyrannyl-2' oxy-1 pentyne-2 ol-4 suivie de celle du méthanol en milieu acide pour débloquer la fonction alcool selon le mode opératoire de LANDOR (62) donne 39 g d'un mélange de chloro-4 pentyne-2 ol-1 (70% du mélange) et de chloro-5 pentyne-3 ol-2 (30%) identique au mélange obtenu avant traitement par le méthanol en milieu acide ce qui montre que la fonction acétal est coupée au cours de la substitution.

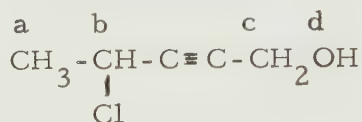
Nous avons pu réaliser une attribution de façon chimique en traitant différents mélanges à l'action de l'hydrure d'aluminium et de lithium. Le chloro-5 pentyne-3 ol-2 donne le pentadiène-3,4 ol-2, le chloro-4 pentyne-2 ol-1 donne le pentadiène-2,3 ol-1.

Ces deux alcools α -alléniques ayant été synthétisés par ailleurs. L'étude des mélanges obtenus permet d'attribuer la structure des deux chlorures.

Les deux chlorures sont séparés par CPV préparative.
Colonne SE 30 (6,6 m de long) gaz vecteur H_2 , débit $400\text{ cm}^3/\text{mn}$.
Températures : injecteur : 210°C ; colonne: 150°C ; détecteur: 220°C ,
collecteur : 90°C .

Le chloro-5 pentyne-3 ol-2 possède le temps de rétention le plus faible.

Chloro-4 pentyne-2 ol-1

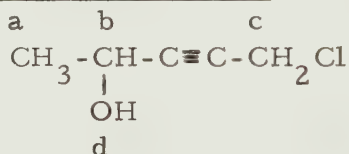


$$n_D^{21} = 1,486, \text{ littérature (62)} \quad E_{b1} = 60-62^\circ\text{C}$$

RMN δ ppm (CCl_4) (a) : 1,73; (b) : 4,7; (c) : 4,28; (d) : 3,46

$J_{b,a} = 6,8\text{ Hz}$; $J_{b,c} = 2\text{ Hz}$

Chloro-5 pentyne-3 ol-2



$$n_D^{21} = 1,4915, \text{ littérature (89)} \quad E_{b_{0,5}} = 54^\circ\text{C}$$

RMN δ ppm (CCl_4) (a) : 1,435; (b) : 4,5; (c) : 4,15; (d) : 3,75

$J_{b,a} = 6,5\text{ Hz}$; $J_{b,c} = 2\text{ Hz}$

2- Préparation d'alcools α -alléniques

Action de l'hydrure de lithium et d'aluminium sur les alcools α -acétyléniques γ -substitués.

Mode opératoire général (62)

0,2 mole de composé organique choisi comme matière première dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte à une suspension de 0,3 mole d'hydrure double d'aluminium et de lithium dans 400 cm³ d'éther anhydre de façon à faire refluer l'éther. L'addition terminée, le milieu réactionnel est chauffé trois heures à reflux. On ajoute ensuite 30 cm³ d'acétate d'éthyle puis 100 cm³ d'eau goutte à goutte. On amène à pH2 avec l'acide chlorhydrique 6N. La phase aqueuse saturée de chlorure de sodium est extraite à l'éther. Les phases étherées réunies sont séchées sur sulfate de sodium anhydre. Une fois l'éther éliminé, le produit organique est distillé sous pression réduite.

- a) A partir d'alcools α -acétyléniques γ -substitués par un groupe pyranxyloxy.

Nous avons synthétisé les alcools α -alléniques suivants dont la plupart avaient été synthétisés par d'autres voies. Les rendements sont de l'ordre de 60%. Les données RMN sont rassemblées dans le tableau II.

Butadiène-2,3 ol-1



$$\text{Eb}_{80} = 75^\circ\text{C}$$

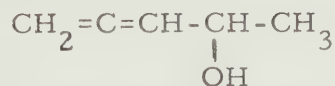
$$\text{Eb}_{40} = 60^\circ\text{C}$$

Littérature (64, 58)

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,4752$$

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,4754$$

Pentadiène-3,4 ol-2



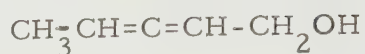
$$\text{Eb}_{20} = 52^\circ\text{C}$$

$$\text{Eb}_{50} = 68^\circ\text{C}$$

Littérature (104, 53)

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,4700$$

$$n_{\text{D}}^{21} = 1,4690$$

Pentadiène-2, 3 ol-1

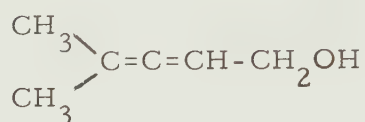
$$\text{Eb}_{20} = 65^\circ\text{C}$$

$$\text{Eb}_8 = 49^\circ\text{C}$$

Littérature (56, 62)

$$n_D^{20} = 1,4470$$

$$n_D^{23} = 1,4450$$

Méthyl-4 pentadiène-2, 3 ol-1

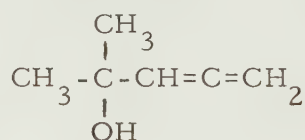
$$\text{Eb}_{19} = 68^\circ\text{C}$$

$$\text{Eb}_7 = 54^\circ\text{C}$$

Littérature (56)

$$n_D^{20} = 1,4740$$

$$n_D^{23} = 1,4723$$

Méthyl-2 pentadiène-3, 4 ol-2

$$\text{Eb}_{20} = 58^\circ\text{C}$$

$$n_D^{21} = 1,4592$$

Analyse : $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$

Calc. % :	C	73,43	H	10,27
Tr.	:	73,28		10,38

TABLEAU II

Composés	a ppm	b, b' ppm	c ppm	d ppm	e, e' ppm	f, f' ppm
$\begin{array}{cccc} \text{a} & \text{b} & \text{c} & \text{d} \\ \text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	4,75	5,28	4,1	4,3		
$\begin{array}{ccccccc} \text{a} & \text{b} & \text{c} & & \text{e} & & \\ \text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 & & & & & & \\ & & & \text{OH} & & & \\ & & & \text{d} & & & \end{array}$	4,82	5,23	4,35	3,75	1,29	
$\begin{array}{ccccccc} \text{a} & \text{b} & & \text{CH}_3 & \text{e} & & \\ \text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{C} & & & \text{CH}_3 & \text{e}' & & \\ & & & \text{OH} & & & \\ & & & \text{d} & & & \end{array}$	4,75	5,3		4,2	1,3	
$\begin{array}{ccccccc} \text{f} & \text{b}' & & \text{b} & \text{e} & \text{d} & \\ \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} & & & & & & \end{array}$		5,15	4	4,63		1,64
$\begin{array}{ccccccc} \text{f} & \text{CH}_3 & & \text{b} & \text{e} & \text{d} & \\ & \diagdown & & & & & \\ & & \text{C} = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} & & & & \\ & \diagup & & & & & \\ \text{f}' & \text{CH}_3 & & & & & \end{array}$		5,05	3,96	4,63		1,67

Les spectres sont effectués dans CCl_4 .

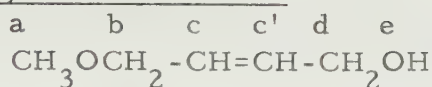
- b) A partir d'alcools α -acétyléniques γ -substitués par un groupe méthoxy.

Les alcools α -alléniques précédemment décrits sont obtenus à côté d'alcools α -éthyléniques dont ils sont séparables par distillation.

Les rendements sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III

Composé de départ	alcool allénique Rdt %	alcool éthylénique Rdt %
$\text{CH}_3\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	8	49
$\text{CH}_3-\underset{\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	19	29
$(\text{CH}_3)_2\underset{\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	43	0
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	23	26
$(\text{CH}_3)_2\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	32	15

Méthoxy-4 butène-2 ol-1

$$\text{Eb}_{22} = 90^\circ\text{C}$$

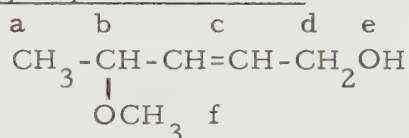
$$\text{Eb}_{20} = 89^\circ\text{C}$$

Littérature(106)

$$n_D^{22} = 1,4482$$

$$n_D^{20} = 1,4490$$

RMN δ ppm (CCl_4) (a) : 3,26; (b) : 4,1 ; (c) (c') : 5,71
(d) : 3,9 ; (e) : 4,3

Méthoxy-4 pentène-2 ol-1

$$\text{Eb}_5 = 80^\circ\text{C}$$

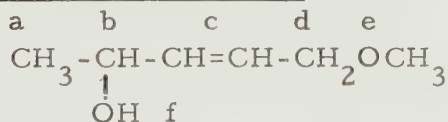
$$n_D^{21} = 1,4542$$

Analyse : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$

Calc. % : C 62,04 H 10,41
Tr. : 61,78 10,34

RMN δ ppm (CCl_4) (a) : 1,17; (b) : 3,69; (c) : 5,62
(d) : 4,00; (e) : 3,84; (f) : 3,18

$J_{b,a} = 6,5 \text{ Hz}$

Méthoxy-5 pentène-3 ol-2

$$\text{Eb}_{20} = 94^\circ\text{C}$$

$$n_D^{21} = 1,4437$$

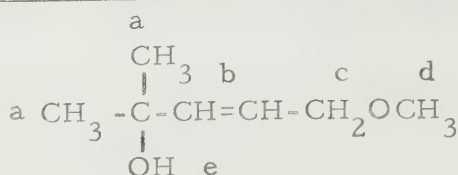
Analyse : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$

Calc. % : C 62,04 H 10,41
Tr. : 61,87 10,35

RMN δ ppm (CCl_4) (a) : 1,21; (b) : 4,2 ; (c) : 5,70
(d) : 3,81; (e) : 3,24; (f) : 3,8

$J_{b,a} = 7 \text{ Hz}$

Méthoxy-5 méthyl-2 pentène-3 ol-2



$$\text{Eb}_{2\text{O}} = 98^\circ\text{C}$$

$$n_D^{21} = 1,4450$$

$$\text{Analyse : C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$$

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Calc. \% : C} & 64,58 & \text{H } 10,84 \\
 \text{Tr.} & : & 64,32 \quad 11,05
 \end{array}$$

RMN δ ppm (CCl_4) (a) : 1,25 ; (b) : 5,65 ; (c) : 3,88
(d) : 3,25 ; (e) : 3,75

Ces alcools α -éthyléniques que nous obtenons sont de configuration cis. Pour le déterminer nous avons comparé le méthoxy-4 butène-2 ol-1 que nous avons préparé à un échantillon de trans méthoxy-4 butène-2 ol-1 que nous possédions et à un échantillon de cis méthoxy-4 butène-2 ol-1 obtenu par réduction catalytique sur Ni. Raney du méthoxy-4 butyne-2 ol-1.

Les deux produits sont séparés en C. P. V. (Appareil VARIAN 1200, colonne carbowax 20 M, gaz vecteur H_2 , température du four 130°) Le trans est élué le premier.

En spectrométrie R. M. N. les protons éthyléniques donnent un multiplet que nous n'avons pas pu résoudre. Mais dans le cas du trans méthoxy-4 butène-2 ol-1 la base du multiplet s'élargit sur 18 cps tandis que dans le cas de l'alcool que nous avons préparé la base du multiplet s'étend sur 11 c. p. s. seulement. Ce qui confirme bien que le produit obtenu est de configuration cis.

C - SUBSTITUTION NUCLEOPHILE D'UN HALOGENURE α -ACÉTYLÉNIQUE PAR LE GROUPE ALCOYLE D'UN ORGANOMAGNÉSIEN

1- Partie bibliographique et théorique

L'action d'un organomagnésien sur un composé α -acétylénique provoque une transposition 1, 3 partielle ou totale qui permet d'obtenir des composés alléniques :



Le mécanisme de cette réaction n'est pas clairement élucidé. Elle peut provenir d'une substitution selon un mécanisme SN_2 et SN'_2 (107, 108), de l'ionisation de l'halogénure suivie de l'alcoylation (109, 110). Un intermédiaire carbène a également été envisagé (111).

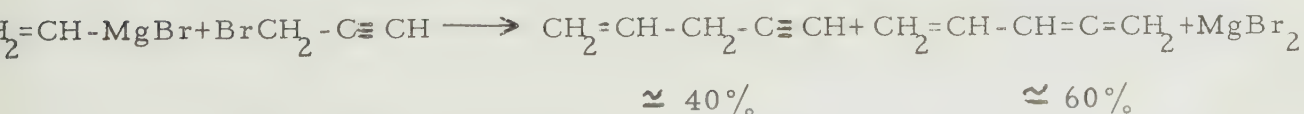
Halogénures possédant un hydrogène acétylénique

Le bromure de propargyle est le plus souvent étudié; PREVOST, GAUDEMAR et coll. (24, 112, 23) constatent que les pourcentages d'isomères alléniques et acétyléniques formés, varient avec la nature de l'organomagnésien:

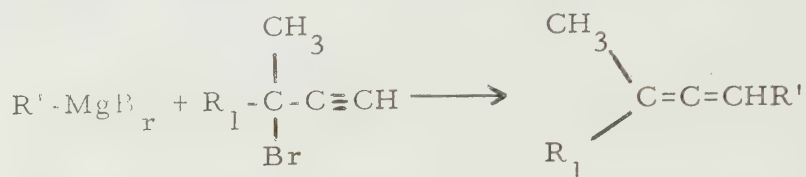


Si R est aliphatique ($R=nC_4H_9$, iC_4H_9 , C_5H_{11}), le composé allénique est majoritaire (environ 80%) ; avec R=phényle, le composé acétylénique se forme presque exclusivement.

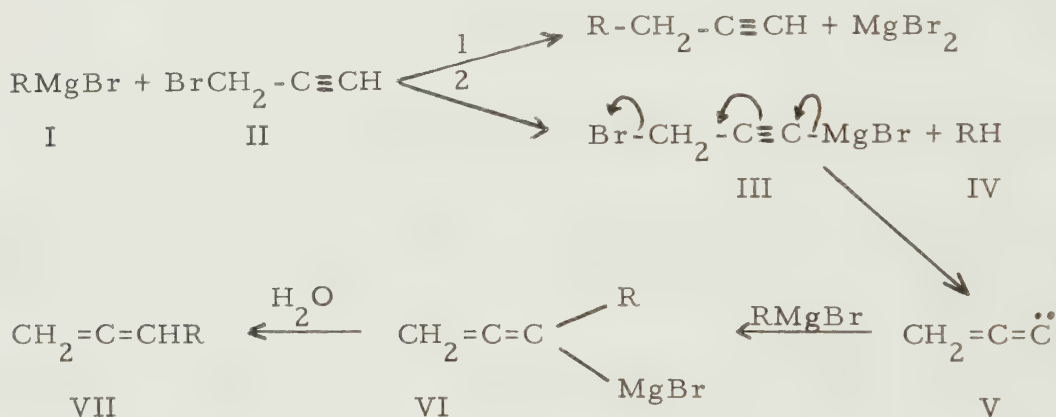
Par action du bromure d'éthylmagnésium sur le bromure de propargyle, WOTIZ et coll. (107) obtiennent un mélange des deux carbures isomères sans en préciser la composition. Ils admettent un mécanisme classique SN_2 pour l'acétylénique et SN'_2 pour l'allénique, alors qu'avec le bromure de vinylmagnésium et le bromure de propargyle il se forme un mélange d'allène et d'acétylénique (113) avec les magnésiens acétyléniques la présence d'allène n'est pas constatée (114).



Avec un halogénure acétylénique vrai tertiaire, PASTERNAK (115) obtient l'allène presque pur :



SERATOSA (111) propose pour le mécanisme de l'action des organomagnésiens sur le bromure de propargyle, un intermédiaire ayant la structure carbénique (l'allénylcarbène).



Ce mécanisme nécessite donc deux moles de magnésien pour obtenir une mole d'hydrocarbure allénique et l'on doit obtenir une mole d'alcane RH

BRANDSMA et ARENS (108) réfutent ce mécanisme en se basant sur les faits suivants:

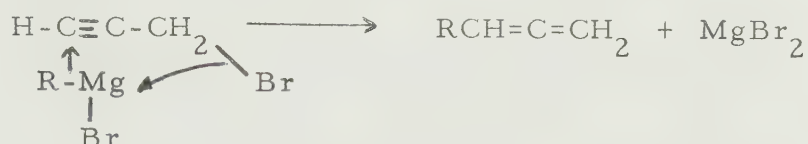
- l'action de 1,2 mole de bromure d'alcoylmagnésium sur 1 mole de bromure de propargyle à -40°C donne avec un rendement de 90% l'undécadiène-1,2 à côté de 3% de un décène-1 et des traces de nonane. L'hydrocarbure allénique étant présent dans le mélange dans les mêmes proportions avant et après hydrolyse.

- l'addition d'acétone pouvant réagir sur le magnésien VI n'a donné aucune trace d'alcool $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$

- l'allényl carbène V n'a pas été mis en évidence en essayant

de le piéger par addition de cyclohexène dans le milieu réactionnel.

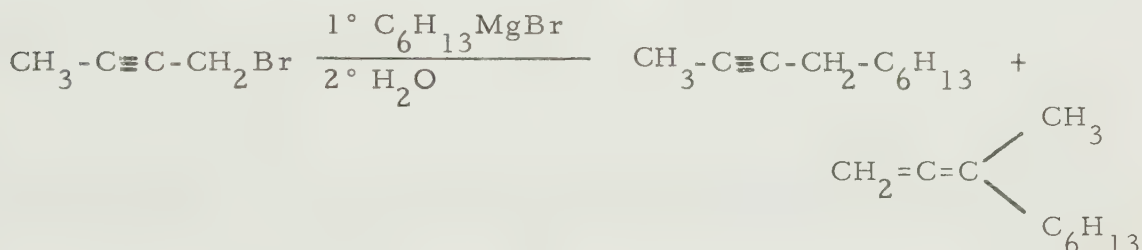
Ces auteurs proposent un mécanisme SN'_2 .



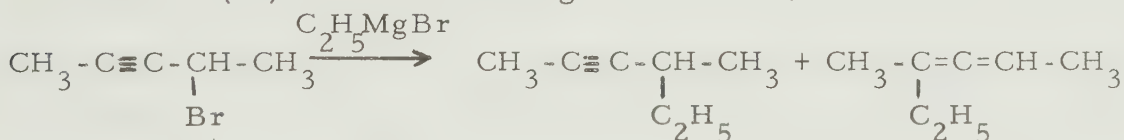
Halogénures propargyliques sans hydrogène acétylénique

L'action des organomagnésiens mixtes donne le plus souvent des mélanges de composés acétyléniques et alléniques avec les halogénures primaires (29, 108), secondaires (23) ou tertiaires (111, 110, 116)

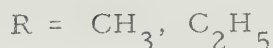
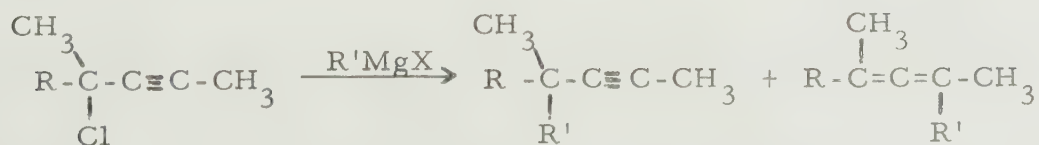
C'est ainsi qu'avec le bromure d'hexylmagnésium et le bromo-1 butyne-2, ARENS (108) obtient un mélange 50/50 d'isomères.



qu'avec le bromure d'éthylmagnésium et le bromo-4 pentyne-2, GAUDEMAR (23) obtient un mélange d'isomères,



et qu'avec les chloro-2 méthyl-2 pentyne-3, chloro-3 méthyl-3 hexyne-4 et divers organomagnésiens, BIANCHINI et coll. (116 a, b) obtiennent des mélanges d'isomères.



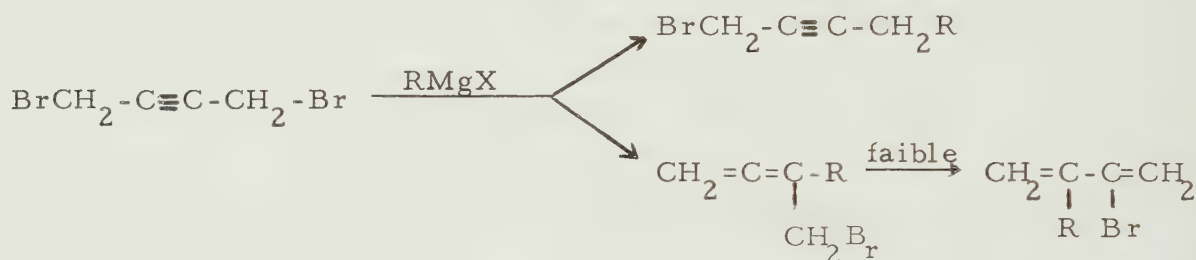
Avec le chloro-2 méthyl-2 hexyne-3 et le bromure d'éthylmagnésium, ils observent une variation du taux d'allène formé avec le solvant (116, b)

éther : 44% THF : 26% HMPT : 97%

Avec un organomagnésien acétylénique comme dans le cas du bromure de propargyle, la transposition propargylique est très faible, le composé allénique n'est obtenu qu'à l'état de trace (114, 117, 118).

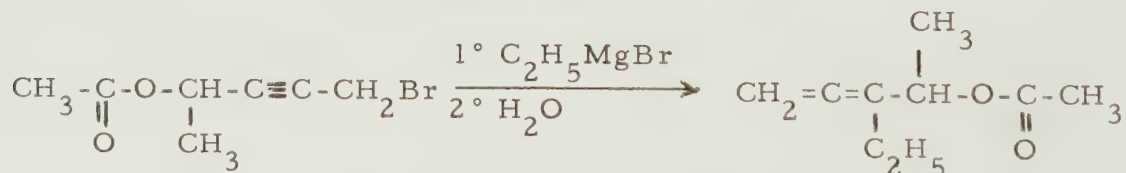
L'action des organomagnésiens sur les dihalogéno-1, 4 butyne-2 donne un mélange de composés acétyléniques et alléniques.

NIGUM et WEEDON (118) substituent les deux halogènes. Mais la réaction peut être contrôlée : c'est le travail de TROYANOWSKY et coll. (103, 60) :



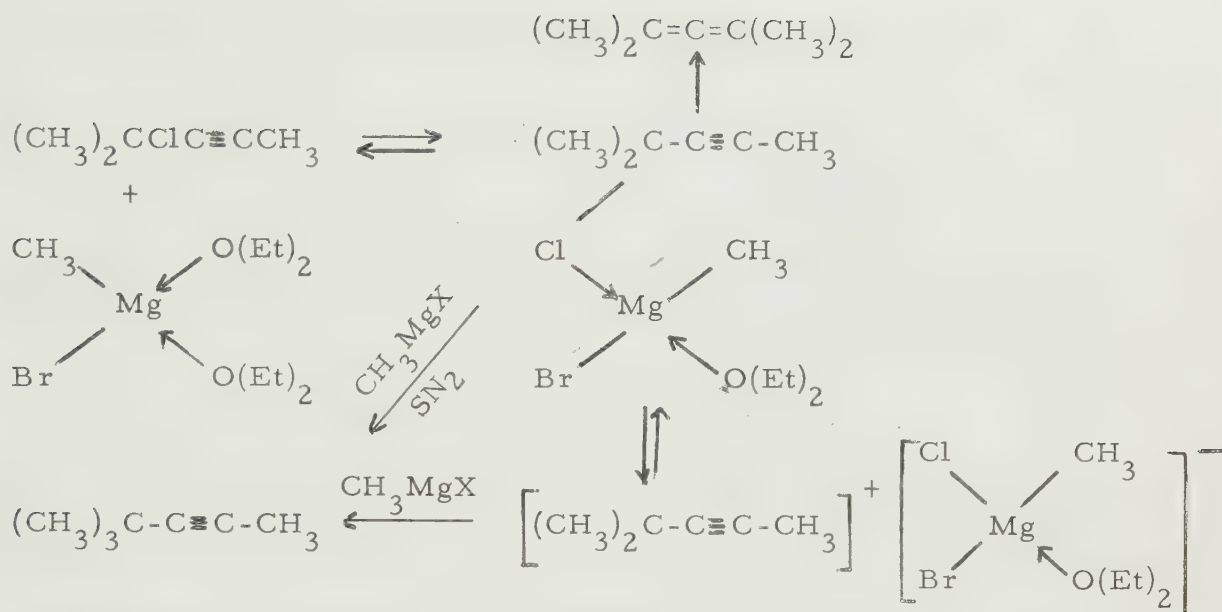
La transposition du bromure allénique en diénique conjugué est d'origine thermique; elle peut être parfois sensible à la température ambiante. La plupart des groupements aliphatiques linéaires (éthyle, n-butyle, n-octyle) ramifiés (i-propyle, i-butyle) ou arylaliphatiques (benzyle) fournissent des mélanges dans lesquels le composé allénique est très largement prépondérant. En revanche, avec les groupements méthyle et phényle, les composés acétyléniques se forment presque exclusivement.

GAUDEMAR et PERRIOT (65) en traitant l'acétoxy-2 bromo-5 pentyne-3 par le bromure d'éthylmagnésium obtiennent la substitution du brome avec une transposition propargylique totale.



Dans une étude récente de l'action du bromure de méthylmagnésium sur le chloro-4 méthyl-4 pentyne-2 JACOBS et coll. (120) trouvent qu'une concentration élevée en organomagnésien favorise la formation d'acétylénique et qu'un abaissement de température oriente vers l'allène, ce qui confirme nos premiers résultats (119).

Ces auteurs proposent le mécanisme suivant :

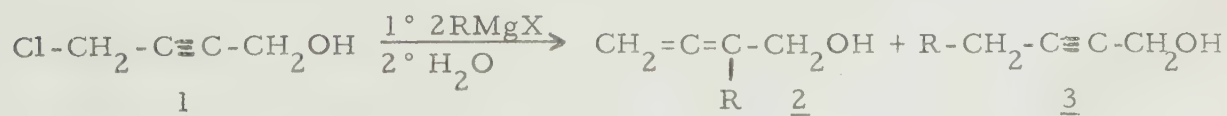


II- Substitution d'un halogénure α -acétylénique par le groupe alcoyle d'un organomagnésien. Résultats expérimentaux.

Dans cette étude nous nous sommes proposés de rechercher les facteurs responsables de l'orientation vers l'un ou l'autre isomère. A cet effet, nous avons fait varier la nature de R de l'organomagnésien et les substituants en α et α' de la triple liaison du chloro-4 butyne-2 ol-1 en utilisant des conditions expérimentales les plus favorables à l'obtention de l'isomère allénique avec l'éther comme solvant. La nature de ce dernier est un facteur d'orientation (116b).

A- Action des organomagnésiens sur le chloro-4 butyne-2 ol-1 1

Le chloro-4 butyne-2 ol-1 donne facilement des réactions de substitution nucléophile avec les organomagnésiens (16, 150); il se forme des mélanges d'alcools α -acétyléniques et α -alléniques (119)



Les substituants R introduits dans cette réaction sont :

a b c d e f g h i j k
 Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, sBu, tBu, cyclo C_6H_{11} , cyclo $C_6H_{11}CH_2$, Ph

“ Influence de la température et de l'ordre d'addition des réactifs ”

Des essais préliminaires avec le bromure de butylmagnésium ont permis de dégager deux facteurs favorables à la formation de l'isomère allénique.

- abaissement de la température
- addition du magnésien au chlorobutynol

L'importance de l'ordre d'addition des réactifs est confirmée par des expériences avec une série d'organomagnésiens pour une température donnée. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II.

Conditions 1 : addition du chlorobutynol au magnésien

Conditions 2 : addition du magnésien au chlorobutynol

(2,5 moles d'une solution environ 1 M d'organomagnésien dans l'éther pour 1 mole d'halogénure 1)

TABEAU I

Action du bromure de butylmagnésium sur 1

t °C	Conditions 1			Conditions 2		
	Rdt %	% <u>2e</u>	% <u>3e</u>	Rdt %	% <u>2e</u>	% <u>3e</u>
37	50	30	70			
5	60	46	54	62	67	33
- 5				65	73	27

TABLEAU II

Influence de l'ordre d'addition des réactifs à +5°C

R (RMgX)	Conditions 1			Conditions 2		
	Rdt %	% <u>2</u>	% <u>3</u>	Rdt %	% <u>2</u>	% <u>3</u>
Me <u>a</u>	48	42	58	50	66	34
Et <u>b</u>	50	46	54	50	62	38
n Pr <u>c</u>	60	45	55	56	68	32
i Pr <u>d</u>	49	31	69	51	37	63
nBu <u>e</u>	60	46	54	62	67	33

L'examen du tableau II montre que le rapport [halogénure]/[organomagnésien] est un facteur d'orientation de la réaction. En effet, dans les conditions 1 il existe au départ une forte concentration en magnésien par rapport au chlorobutynol ajouté. Au contraire, dans les conditions 2, c'est le chlorobutynol qui est en excès mais la concentration du magnésien varie au cours de l'addition et peut être fonction de sa vitesse de réaction qui n'est pas forcément instantanée, et le magnésien peut s'accumuler dans le milieu.

2° - Influence des concentrations relatives en halogénure et magnésien.

Dans les conditions 2 avec le bromure de butylmagnésium, nous observons une légère augmentation de la teneur en alcool acétylénique 3e avec l'augmentation de la quantité de magnésien ajoutée (tableau III) .

TABLEAU III

Influence de la quantité de bromure de butylmagnésium

α^*	2, 5	4
% alcool allénique <u>2e</u>	73	66
Rdt %	65	62

Température de réaction -5°C

α^* représente le nombre de moles de magnésien par mole de chlorobutynol.

Avec le bromure d'isopropylmagnésium, les variations sont beaucoup plus importantes (tableau IV).

TABLEAU IV

Influence de la quantité de bromure d'isopropylmagnésium

α	1	1, 5	2	2, 5	3	3, 5	4
% <u>2d</u>	*	35	35	40	30	26	21
% <u>3d</u>		65	65	60	70	74	79

Conditions 2 - Température -5°C

* Si on fait réagir le chlorobutynol et l'organomagnésien mole à mole après hydrolyse, le chlorobutynol est pratiquement récupéré en totalité. La vitesse de réaction de la fonction alcool sur le magnésien est donc grande par rapport à la vitesse de substitution de l'halogène. Pour $\alpha=1, 5$ et 2 la réaction n'est pas complète. A partir de $\alpha=2, 5$ le chlorobutynol a complètement disparu.

3° - Influence de l'organomagnésien

La différence de réactivité du bromure d'isopropylmagnésium pouvait provenir de deux effets : stériques ou polaires; nous avons donc choisi une série d'organomagnésiens mixtes et examiné les résultats en fonction des paramètres polaires et stériques (121), le rapport α étant égal à 2,5 dans les conditions 2 à -5° . Les résultats sont donnés dans le tableau V.

TABEAU V

Composition des mélanges obtenus en fonction de R (de RMgX)

R(RMgX)	% <u>2e</u>	% <u>3e</u>	<u>2/3</u>	E_s	α^{**}
CH ₃ <u>a</u>	68	32	2,12	-0,07	0,00
C ₂ H ₅ <u>b</u>	78	22	3,54	-0,07	-0,100
nC ₃ H ₇ <u>c</u>	80	20	4	-0,36	-0,115
iC ₃ H ₇ <u>d</u>	41	59	0,69	-0,47	-0,190
nC ₄ H ₉ <u>e</u>	74	26	2,84	-0,39	-0,130
iC ₄ H ₉ <u>f</u>	68	32	2,12	-0,93	-0,125
sC ₄ H ₉ <u>g</u>	20	80	0,25		-0,210
tC ₄ H ₉ <u>h</u>	10	90	0,11	-1,54	-0,300
cyclohexyle <u>i</u>	71	29	2,44	-0,79	-0,15
hexahydro- benzyle <u>j</u>	62	38	1,63	-0,98	-0,06
phényle <u>k</u>	17	83	0,20	-0,9	+0,600

Ces résultats montrent que des substituants très encombrants: hexahydrobenzyle, isobutyle, cyclohexyle, donnent des taux d'allène plus élevés qu'isopropyle. L'orientation ne semble donc pas très sensible au facteur stérique mais plutôt aux effets polaires. La figure 1 donne le log du rapport $\frac{2}{3}$ en fonction du paramètre polaire du groupe alcoyle de l'organomagnésien. Ce rapport décroît lorsque la polarité du substituant augmente.

(figure 1)

Avec le bromure de phénylmagnésium, l'isomère acétylénique 3k est très majoritaire, ceci est en accord avec les observations faites avec le bromure de propargyle (24, 23) et le dibromobutyne (103, 60) où seuls les composés acétyléniques sont isolés.

B- Action des organomagnésiens sur le bromo-4 butyne-2 ol-1 4

Afin de voir si la nature de l'halogène modifiait le rapport $\frac{2}{3}$, nous avons effectué quelques essais avec le bromo-4 butyne-2 ol-1 4.

Les résultats comparativement au chlorure sont donnés dans le tableau VI; ils sont presque identiques.

TABLEAU VI

Action d'organomagnésiens sur les chloro et bromo-4 butyne-2 ols-1
Pourcentage d'alcool allénique 2

X-CH ₂ -C≡C-CH ₂ OH X	R (RMgX)				
	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₄ H ₉
Cl	68	78	80	41	74
Br	65	75	80	43	73

Conditions 2 - Température -5°C

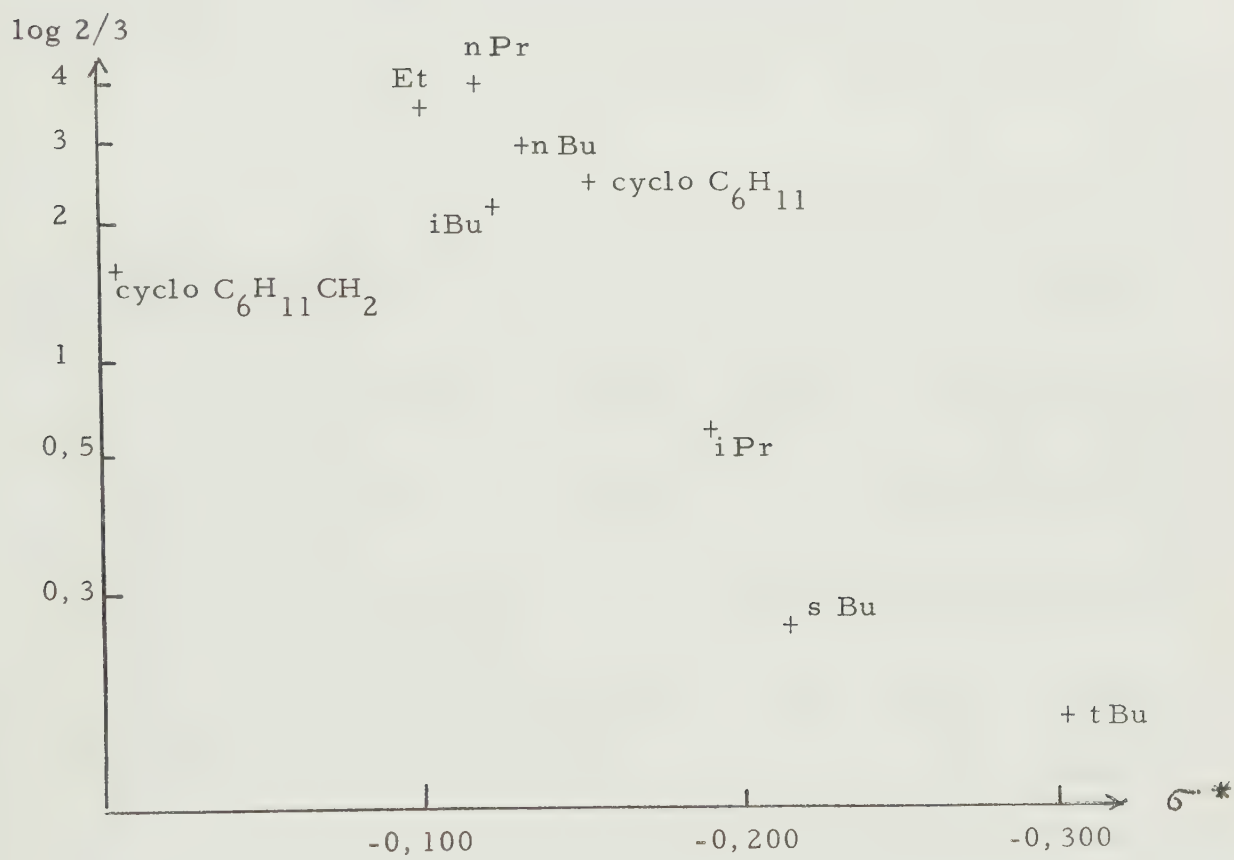


Fig. 1

C- Influence du substituant en α' de la triple liaison

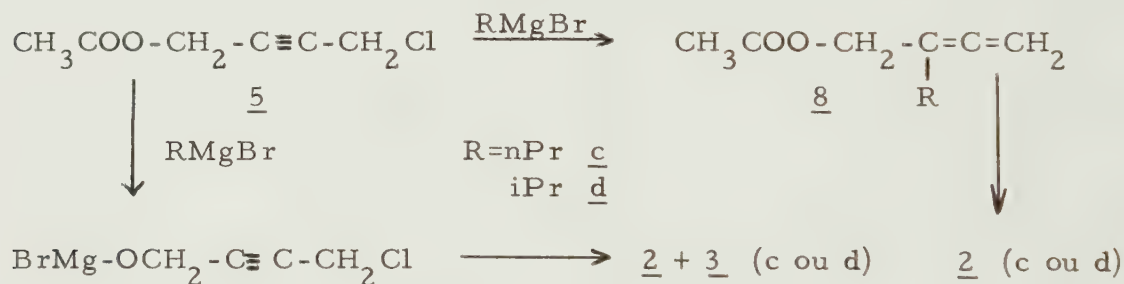
La première étape de la réaction de l'organomagnésien avec le chloro-4 butyne-2 ol-1 étant la formation de l'alcoolate :



La structure ionique de l'alcoolate peut être un facteur d'orientation aussi nous avons fait réagir comparativement les bromures de n-propyl et i-propylmagnésium dont les différences de réactivité avec le chlorobutynol sont significatives sur des substrats $\text{X}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ avec $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}$ 5, C_4H_9 6, CH_3O 7.

1°) X = CH₃COO

Les allènes 8 (c ou d) seuls sont obtenus à côté des alcools 2 et 3 (c ou d) en faible quantité. Ces alcools proviennent vraisemblablement de l'action compétitive du magnésien sur le groupement ester :



Ces résultats sont en accord avec ceux de GAUDEMAR et PERRIOT (65) qui observent avec l'acétoxy-2 bromo-5 pentyne-3 et le bromure d'éthylmagnésium une transposition totale.

2°) X = C₄H₉

Avec le chloro-1 octyne-2 6, aucune réaction n'est constatée même à l'ébullition de l'éther. Les bromures α -acétyléniques primaires par contre se montrent réactifs avec les organomagnésiens (23, 108).

3°) X = OCH₃

Avec le chloro-4 méthoxy-1 butyne-2 7, les teneurs en allènes sont faibles (tableau VII).

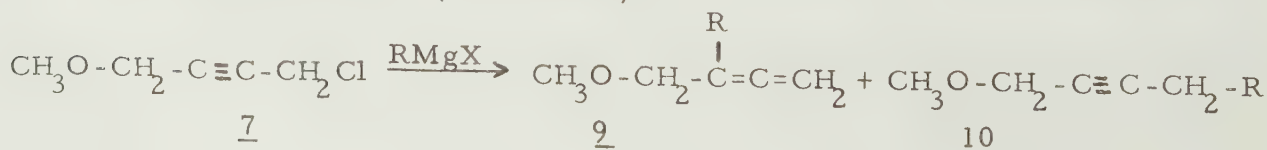


TABLEAU VII

Action des bromures de n et i-propylmagnésium sur le
chloro-4 méthoxy-1 butyne-2 7

R(RMgX)	% <u>9</u>	% <u>10</u>
nC_3H_7 <u>c</u>	37	63
iC_3H_7 <u>d</u>	24	76

D- Discussion des résultats

Dans l'alcoolate magnésien mixte du chlorobutynol, le caractère donneur de O^- facilite le départ du chlore aussi bien que du brome. Le fait que la nature de l'halogène n'influence pas le rapport 2/3 pourrait être en faveur de mécanismes $SN_1-SN'_1$, mais ces mécanismes sont peu probables, en effet le rapport d'orientation reflèterait les pouvoirs électrophiles des carbones 1 et 3 de l'ion mésomère et ne devrait pas varier beaucoup avec la polarité du groupe alcoyle du magnésium, par contre le facteur stérique favoriserait l'acétylénique :

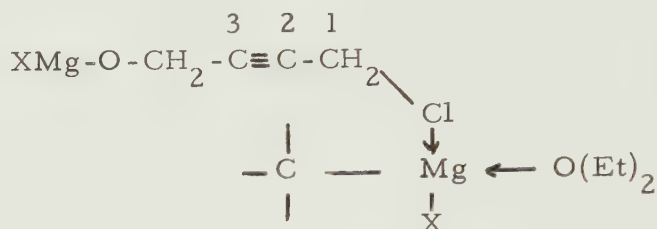


Le pourcentage d'acétylénique 3 augmentant avec le rapport magnésien sur chlorobutynol permet de penser que le mécanisme conduisant à l'acétylénique nécessite l'intervention d'un excès de magnésien. JACOBS et coll. (120) observent une relation linéaire entre le rapport acétylène/allène, formé par action du chlorure ou du bromure de méthylmagnésium sur le chloro-4 méthyl-4 pentyne-3 et la concentration molaire du magnésien utilisé en grand excès, l'acétylénique augmentant avec la concentration. Cette observation montre que les différences observées ne proviennent pas des espèces magnésiennes réagissantes, mais d'ordres de réaction, ordre supérieur à celui de l'allène pour la formation de l'acétylénique. Dans la zone de concentration étudiée $> 0,4$ M le magnésien dans l'éther est essentiellement sous forme de dimère (122)(123).

D'après JACOBS et coll. (120), l'acétylénique proviendrait soit d'une substitution S_N2 sur le complexe magnésien halogénure, soit

d'une attaque du magnésium sur la paire d'ions formée par une ionisation réversible de ce complexe. L'allène résulterait d'un mécanisme interne comme le propose aussi ARENS (108) avec des bromures propargyliques.

Dans la réaction des organomagnésiens avec le chlorobutynol 1, le complexe évolue de manière différente suivant les effets électro-
niques du groupe R du magnésien



Avec des radicaux tels que sBu, tBu dans lesquels l'atome de carbone est moins nucléophile, la liaison C-Mg étant plus covalente, la formation de l'acétylénique par attaque d'une deuxième molécule de magnésien est favorisée par rapport au mécanisme interne. Il faut noter cependant que la variation du caractère ionique de la liaison C-Mg doit être faible, car la fréquence de vibration de la bande d'absorption ν C-Mg ne varie pratiquement pas entre les halogénures de n, s et t-butylmagnésium (124).

En milieu HMPT, dans les conditions 1 ou 2, nous n'avons obtenu que des traces d'alcools 2c et 3c, par action du bromure de propylmagnésium sur 1. Dans ce solvant, le magnésium est très fortement solvaté, ce qui montre l'importance de la catalyse électrophile par le magnésien dans la réaction de substitution de l'atome de chlore.

Un intermédiaire cyclique à 6 centres comme cela est proposé dans l'action des magnésiens sur les cétones (125, 126, 127) pourrait également être envisagé pour la formation de l'acétylénique, mais un tel intermédiaire n'est pas retenu dans l'action d'organomagnésiens sur des chlorures allyliques (128-129)

Le rôle du groupe phényle qui avec le bromure de phénylmagnésium oriente principalement vers l'acétylénique 3k n'est pas clairement défini (la liaison C-Mg est beaucoup plus ionique que dans le bromure de méthylmagnésium).

Dans les composés $X-CH_2-C\equiv C-CH_2-Cl$, la mobilité de l'atome de chlore dépend de la nature de X. Si $X=nBu$, la polarisation de la liaison C-Cl est diminuée par l'effet électroattracteur de la triple liaison, les carbones 1 et 3 ne sont pas assez électrophiles et la réaction n'a pas lieu. Par contre, avec les bromures la substitution est possible, il se forme les isomères alléniques et acétyléniques dans des rapports variant avec les conditions opératoires (23, 108).

Si X est un substituant électroattracteur (OCOCH_3), le carbone 3 rendu plus électrophile déplace la réaction vers l'allène, les différences de polarité du groupe R du magnésien étant sans importance devant les effets électroniques apportés sur ce carbone 3.

Si $\text{X}=\text{OCH}_3$, l'effet attracteur augmente le caractère électrophile de la molécule puisque la substitution est possible, mais l'orientation est favorable à l'isomère acétylénique. Ce résultat peut s'interpréter en envisageant une solvation de l'atome d'oxygène du groupe méthoxy par le magnésien, ce qui gênerait l'approche du réactif sur le carbone 3.

En résumé, l'orientation de la substitution nucléophile de l'atome de chlore de chlorures propargyliques par le groupe alcoyle d'organomagnésien est à la fois dépendant du substrat, de l'organomagnésien, du milieu. Des facteurs contradictoires peuvent se trouver réunis d'où la difficulté de trouver une loi générale à cette orientation.

III - Partie Expérimentale

I- Matières premières

Chloro-4 butyne-2 ol-1 1 synthétisé selon (16)

Bromo-4 butyne-2 ol-1 4 selon (130)

Chloro-4 méthoxy-1 butyne-2 7 selon (100)

Chloro-1 octyne-2 6 selon (131)

Acétoxy-1 chloro-4 butyne-2 5

Synthétisé par action de l'acide acétique en présence d'HCl gazeux sur le chloro-4 butyne-2 ol-1 ; Rdt 75%.

$\text{Eb}_{0,5} = 82^\circ$, $n_D^{20} = 1,4730$

Il n'a pas été possible de l'obtenir par la méthode de LAGIDZE (146) par action du chlorure d'Al sur le diacétoxy-1,4 butyne-2 (146).

II- Action des organomagnésiens sur les chlorures propargyliques

La solution d'organomagnésien environ 1 M dans l'éther, préparée de la manière usuelle est dosée selon (132).

Le dosage des isomères alléniques et acétyléniques a été effectué par CPV. Les composés alléniques sont élués les premiers.

Les résultats obtenus sont confirmés par RMN. Les déplacements chimiques des protons alléniques étant toujours très différenciés .

A - Alcools α -alléniques et α -acétyléniques 2 + 3

Conditions 1

A 250 ml d'une solution 1 M d'organomagnésien dans l'éther, refroidie par un bain glace sel, on ajoute goutte à goutte 0,1 mole de 1 dissous dans 200 cm³ d'éther anhydre. La vitesse d'addition est réglée de manière à maintenir la température du milieu réactionnel à +5°. Après fin d'addition, on laisse revenir à température ambiante, hydrolyse avec 400 cm³ d'une solution saturée de chlorure d'ammonium et 200 g de glace. La couche aqueuse est extraite 2 fois avec 200 cm³ d'éther. Le résidu après élimination du solvant est chromatographié afin de doser les alcools 2 et 3 puis distillé sous pression réduite.

Conditions 2

A 0,1 mole de 1 dissous dans 200 cm³ d'éther, refroidie par un mélange glace sel, on ajoute goutte à goutte une solution de 0,25 mole de magnésien dans 250 cm³ d'éther anhydre. La vitesse d'addition est réglée de manière à maintenir la température du milieu réactionnel à -5°. La réaction est exothermique ; l'addition demande 1 heure 30. On poursuit comme dans les conditions 1. Les rendements, points d'ébullition et analyses des mélanges 2 + 3 obtenus dans les conditions 2 plus spécialement étudiées sont donnés dans le tableau VIII .

La séparation des 2 isomères a été faite soit par CPV, soit par distillation sur colonne à bande tournante. La pureté des produits est contrôlée par CPV et IR (les alcools α -alléniques présentant les bandes caractéristiques ν C=C=C à 1950 cm⁻¹ et les alcools α -acétyléniques ν C $\equiv$ C à 2230 et 2290 cm⁻¹).

TABLEAU VIII

R (RMgX)	Rdt %	Eb °C/mm Hg mélange <u>2 + 3</u>	formule brute	Analyse			
				C %		H %	
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
Me <u>a</u>	48	50-63 16	C ₅ H ₈ O	71,39	71,50	9,59	9,36
Et <u>b</u>	50	70-85 20	C ₆ H ₁₀ O	73,43	73,46	10,27	10,31
Pr <u>c</u>	60	77-93 18	C ₇ H ₁₂ O	74,95	74,80	10,78	10,85
iPr <u>d</u>	49	65-80 18	C ₇ H ₁₂ O	74,95	74,81	10,78	10,69
nBu <u>e</u>	65	85-100 20	C ₈ H ₁₄ O	76,14	76,03	11,18	11,09
iBu <u>f</u>	52	78-91 20	C ₈ H ₁₄ O	76,14	76,31	11,18	11,08
sBu <u>g</u>	57	91-100 23	C ₈ H ₁₄ O	76,14	75,92	11,18	11,14
tBu <u>h</u>	30	88-93 17	C ₈ H ₁₄ O	76,14	75,89	11,18	11,26
cyclohexyle <u>i</u>	55	120-132 1,5	C ₁₀ H ₁₆ O	78,89	78,61	10,59	10,42
hexahydro- benzyle <u>j</u>	40	87-98 0,8	C ₁₁ H ₁₈ O	79,46	79,17	10,92	10,74
phényle <u>k</u>	80	65-70 1,5	C ₁₀ H ₁₀ O	89,16	82,30	6,89	6,75

Alcoyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2

Pour une grande partie, ces alcools ont été synthétisés par TROYANOW-SKY (60) par hydrolyse d'acétates α -alléniques obtenus à partir de bromures alléniques issus de l'action d'organomagnésiens sur le dibromo-1, 4 butyne-2.

Méthyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2a

Séparé par distillation

$Eb_{18} = 51^\circ$, $n_D^{22} = 1,4778$, litt. (59) $Eb_{18} = 51^\circ$, $n_D^{22} = 1,4770$

Ethyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2b

Séparé par distillation.

$Eb_{18} = 67^\circ$, $n_D^{22} = 1,4734$, litt. (60) $Eb_{15} = 67,5^\circ$, $n_D^{25} = 1,473$

Propyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2c

Séparé par distillation.

$Eb_{17} = 75^\circ$, $n_D^{21} = 1,4730$

Isopropyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2d

Séparé par distillation.

$Eb_{13} = 60^\circ$, $n_D^{21} = 1,4682$, litt. (60) $Eb_{15} = 62^\circ$, $n_D^{20} = 1,4684$

Butyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2e

Séparé par distillation.

$Eb_{18} = 85^\circ$, $n_D^{21} = 1,4681$, litt. (60) $Eb_{1,5} = 64^\circ$, $n_D^{25} = 1,467$

Isobutyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2f

Séparé par CPV.

Débit $400 \text{ cm}^3/\text{mn}$, températures : injecteur 190° , four 145° , détecteur 210° , collecteur 80° .

$n_D^{22} = 1,4662$, litt. (60) $n_D^{25} = 1,4659$

s Butyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2g

Séparé par CPV ; mêmes conditions que pour 2f.

$n_D^{21} = 1,4674$

Tertiobutyl-2 butadiène-2,3 ol-1 2h

Séparé par CPV ; mêmes conditions que pour 2f.

$$n_D^{21} = 1,4695$$

Cyclohexyl-2 butadiène-2,3 ol-1 2i

Séparé par CPV ; débit 500 cm³/mn, températures : injecteur 210°, four 160°, détecteur 230°, collecteur 80°.

$$n_D^{23} = 1,5068$$

Hexahydrobenzyl-2 butadiène-2,3 ol-1 2j

Séparé par CPV ; mêmes conditions que pour 2i.

$$n_D^{23} = 1,4965$$

Phényl-2 butadiène-2,3 ol-1 2k

Séparé par CPV ; débit 450 cm³/mn, températures : injecteur 200°, four 160°, détecteur 210°, collecteur 80°.

$$n_D^{21} = 1,6135$$

Alcyne-2 ols-1

Pentyne-2 ol-1 3a

Séparé par distillation.

$$Eb_{15} = 62^\circ, n_D^{20} = 1,4518, \text{ litt. (1)} \quad Eb_{15} = 61-62^\circ, n_D^{20} = 1,4518$$

Hexyne-2 ol-1 3b

Séparé par distillation.

$$Eb_{22} = 85^\circ, n_D^{20} = 1,4535, \text{ litt. (1)} \quad Eb_{15} = 72-74^\circ, n_D^{17} = 1,4539$$

Heptyne-2 ol-1 3c

Séparé par distillation.

$$Eb_{16} = 95^\circ, n_D^{21} = 1,4583, \text{ litt. (14)} \quad Eb_{15} = 87^\circ, n_D^{20} = 1,4552$$

Méthyl-5 hexyne-2 ol-1 3d

Séparé par distillation

$Eb_{18} = 83^\circ, n_D^{21} = 1,4566, \text{ litt. (16)}$. Le mélange décrit était en réalité un mélange de 3d et 2d.

Octyne-2 ol-1 3e

Séparé par distillation.

$$\text{Eb}_{20} = 102^\circ, \quad n_D^{20} = 1,4567, \quad \text{litt. (7)} \quad \text{Eb}_{10} = 95^\circ, \quad n_D^{21} = 1,4567$$

Méthyl-6 heptyne-2 ol-1 3fSéparé par CPV ; conditions 2f.

$$n_D^{23} = 1,4555$$

Méthyl-4 heptyne-2 ol-1 3gSéparé par CPV ; conditions 2g.

$$n_D^{22} = 1,4562$$

Diméthyl-5,5 hexyne-2 ol-1 3hSéparé par CPV ; conditions 2h.

$$n_D^{25} = 1,460$$

Cyclohexyl-4 butyne-2 ol-1 3iSéparé par CPV ; conditions 2i.

$$n_D^{23} = 1,4945, \quad \text{litt. (150)}, \quad n_D^{18,5} = 1,4993$$

Cyclohexyl-5 pentyne-2 ol-1 3jSéparé par CPV ; conditions 2j.

$$n_D^{21} = 1,4880$$

Phényl-4 butyne-2 ol-1 3k

Séparé par distillation.

$$\text{Eb}_{1,5} = 60^\circ, \quad n_D^{22} = 1,5876, \quad \text{litt. (23)}, \quad \text{Eb}_{18} = 137^\circ, \quad n_D^{20} = 1,5870$$

B - Action des magnésiens sur les chlorures propargyliques

- a) avec l'acétoxy-1 chloro-4 butyne-2 5
acétoxy-1 propyl-2 butadiène-2, 3 8c

Par action du bromure de n-propylmagnésium sur l'acétoxy-1 chloro-4 butyne-2 5 dans les conditions 2 en utilisant 1,25 mole de magnésien par mole de 5, on distille un mélange Eb₁₈ = 78-82°, Rdt 70% de 8c 90% à côté de 2c + 3c 10% (66% 2c et 34% 3c). 8c est isolé par CPV préparative. Injecteur 200°, four 160°, détecteur 210°, collecteur 80°.

$$n_D^{23} = 1,4771$$

Analyse	C ₉ H ₁₄ O ₂	Calc. %	C 70,10	H 9,15
		Tr.	69,74	9,26

acétoxy-1 isopropyl-2 butadiène-2, 3 8d

Par action du bromure d'isopropylmagnésium sur 5, on distille un mélange Eb₁₉ = 70-75°, Rdt 70% renfermant 73% de 8d à côté de 27% de 2d + 3d (68% 2d, 32% 3d). 8d est séparé par CPV dans les mêmes conditions que 8c.

$$n_D^{23} = 1,453, \text{ litt. (60), } n_D^{25} = 1,451$$

- b) avec le chloro-4 méthoxy-1 butyne-2 7

Par action des bromures de n-propyl et isopropylmagnésium sur 7 dans les conditions 2 en utilisant 1,25 mole de magnésien par mole de 7, on isole par distillation, Rdt 50%, des mélanges de 9 et 10 c ou d séparés par CPV; débit 350 cm³/mn, températures : injecteur 180°, four 140°, détecteur 200°, collecteur 80°.

Méthoxy-1 propyl-2 butadiène-2, 3 9c

Séparé par CPV à partir d'un mélange Eb₂₀ = 64-66° renfermant 37% de 9c et 63% de 10c.

$$n_D^{23} = 1,460$$

Analyse	C ₈ H ₁₄ O	Calc. %	C 76,14	H 11,18
		Tr.	75,95	11,12

Méthoxy-1 butyne-2 10c

Séparé par CPV à partir du mélange précédent.

$$n_D^{12} = 1,4340, \text{ litt. (133), } n_D^{20} = 1,436$$

Méthoxy-1 isopropyl-2 butadiène-2, 3 9d

Séparé par CPV à partir d'un mélange $Eb_{26} = 56-60^\circ$ renfermant 24% de 9d et 74% de 10d.

$$n_D^{23} = 1,4610$$

Méthoxy-1 méthyl-5 hexyne-2 10d

Séparé par CPV à partir du mélange précédent.

$$n_D^{22} = 1,4345$$

Analyse du mélange 9d + 10d

$C_8H_{14}O$	Calc. %	C 76,14	H 11,18
	Tr.	75,66	11,04

Les déplacements chimiques des protons caractéristiques ayant servi à l'identification et au dosage des composés sont rassemblés dans le tableau IX. Ces valeurs sont en accord avec celles données par (60) pour 2b, 2d, 2e, 2f, 8d.

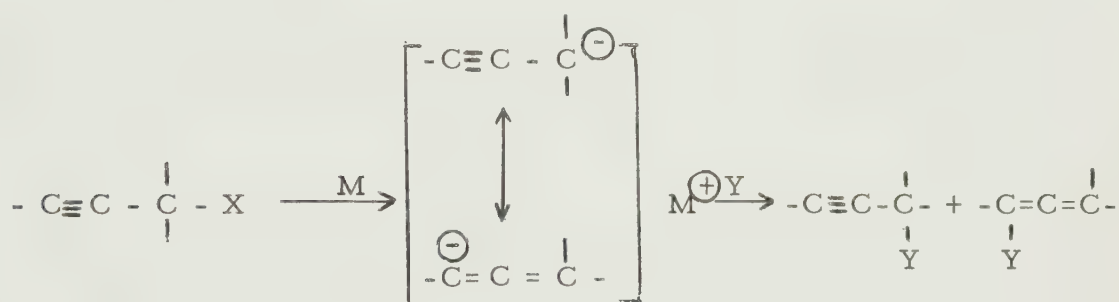
TABLEAU IX
Spectres de RMN

R	(a) $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ <u>2</u>	(b)	(c)	(a) $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ <u>3</u>	(b)	(c)
Me <u>a</u>	4,65	3,95	5,50	2,22	4,10	4,50
Et <u>b</u>	4,75	4,00	4,40	2,20	4,18	4,40
nPr <u>c</u>	4,70	3,96	4,45	2,22	4,22	4,40
iPr <u>d</u>	4,75	4,05	4,22	2,11	4,23	4,30
nBu <u>e</u>	4,75	4,02	4,20	2,20	4,18	4,00
iBu <u>f</u>	4,76	4,00	3,80	2,20	4,14	3,40
sBu <u>g</u>	4,76	4,02	2,50	2,12	4,16	3,05
tBu <u>h</u>	4,86	4,15	4,20	2,10	4,23	4,30
cyclo C ₆ H ₁₁ <u>i</u>	4,74	4,06	4,48	2,21	4,20	4,50
cyclo C ₆ H ₁₁ CH ₂ <u>j</u>	4,77	3,96	2,70	2,20	4,12	2,70
Ph <u>k</u>	4,45	4,10	3,90	3,48	4,16	3,80
R	(a) $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3 \end{array}$ <u>8</u>	(b)	(c)			
nPr <u>c</u>	4,76	4,52	2,00			
iPr <u>d</u>	4,82	4,55	2,00			
R	(a) $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array}$ <u>9</u>	(b)	(c)	(a) $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array}$ <u>10</u>	(b)	(c)
nPr <u>c</u>	4,70	3,86	3,24	2,20	4,00	3,30
iPr <u>d</u>	4,72	3,90	3,23	2,10	4,00	3,30
J a-b = 2,5 Hz				J a-b = 2 Hz		

REARRANGEMENT METTANT EN JEU

UN INTERMEDIAIRE METALLIQUE

Les organométalliques issus de bromures α -acétyléniques se forment avec transposition propargyl-allénylique partielle ou totale selon la nature des halogénures (27, 30, 134, 135). Ces organométalliques réagissent eux-mêmes avec transposition propargyl-allénylique totale ou partielle sur les composés carbonylés (136-50).



Les bromures α -acétyléniques primaires du type $\text{R-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-Br}$ 1 étant facilement accessibles à partir des alcools correspondants décrits précédemment, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence apportée par la nature du substituant sur la teneur en alcools isomères alléniques et acétyléniques formés par action de leurs organozinciques avec le benzaldéhyde en réaction de Réformatsky.

I- Partie bibliographique et théorique

Dans la réaction de Réformatsky (137), il y a formation initiale de l'organozincique correspondant au dérivé halogéné qui réagit ensuite selon un processus identique à un organomagnésien. On peut d'ailleurs substituer le magnésium au zinc dans la réaction de Réformatsky.

La formation de l'organozincique est liée à la réactivité de l'halogène. La présence d'une triple liaison, comme celle du groupe carbéthoxy, en α de l'atome de brome confère à celui-ci une mobilité suffisante pour permettre la formation de l'organozincique.

La substitution du zinc par le magnésium se traduit généralement par une diminution de la réaction de Wurtz au profit de celle de Grignard. Les organozinciques possèdent sensiblement les mêmes propriétés que celles des organomagnésiens (47).

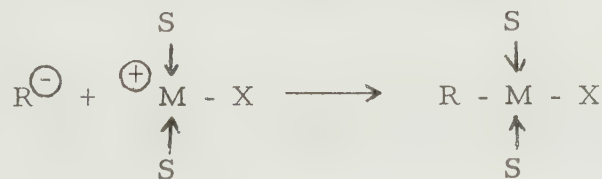
Structure des organométalliques issus de bromures α -acétyléniques

D'après la théorie de PREVOST (27, 138) sur la genèse des organométalliques solvatés, ces composés prennent naissance par l'intermédiaire d'un carbanion

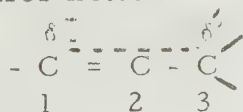


S = solvant utilisé

une des phases finales de la formation de l'organométallique étant la réunion du carbanion $\text{R}^{\ominus}$ avec l'ion positif $\text{X}-\text{M}^{\oplus}$



Si $\text{R}^{\ominus}$ est un carbanion mésomère, il y aura concurrence entre la différence des charges portées par les carbones extrêmes du système mésomère et l'empêchement stérique autour de ces mêmes atomes de carbones (30). En série propargylique l'anion mésomère présente des charges partielles nettement différentes $\delta > \delta'$ (29)



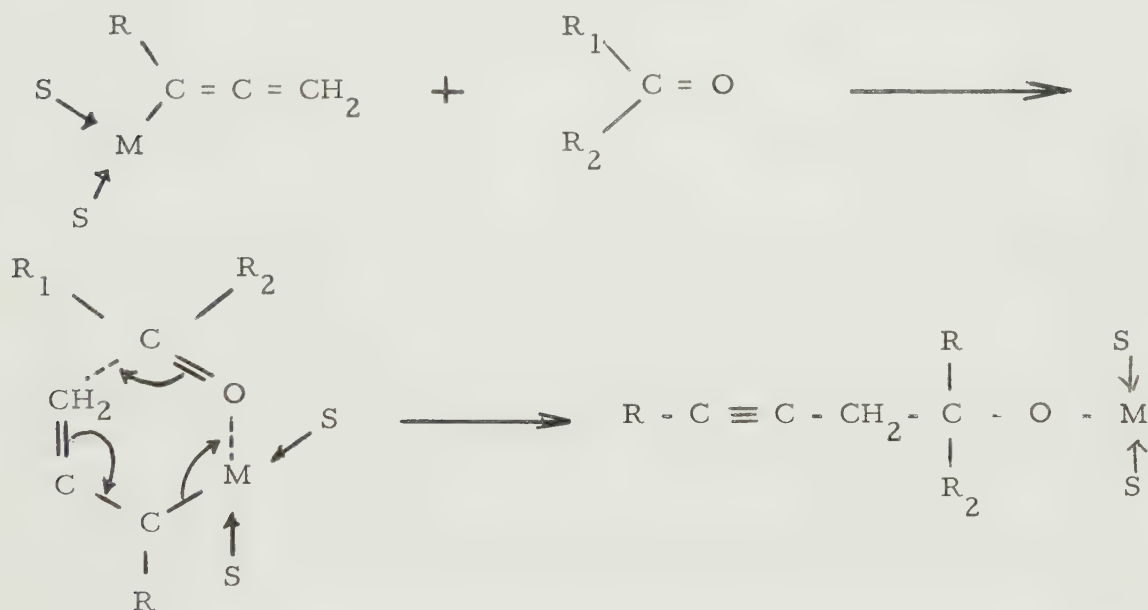
Avec un substituant donneur et très encombrant (mésityle) l'organozincique acétylénique se forme seul (29, 48).

Réaction des organométalliques alléniques sur les composés carbonylés

Ces dérivés réagissent sur les composés carbonylés pour donner soit des alcools acétyléniques (27, 30, 138, 48, 39) soit des mélanges d'alcools acétyléniques et alléniques (49, 44, 43).

Les alcools acétyléniques se forment:

- par retournement de structure (27, 30, 138, 48) résultant d'une transposition au moyen d'un transfert électronique à six centres.



- par attaque du carbone fonctionnel du dérivé carbonylé sur le métallique par un mécanisme SE'₂ (139-141) analogue à celui des organomagnésiens allyliques (142).

Selon CHODKIEWICZ (140) l'état intermédiaire est stabilisé par le recouvrement des orbitales des doubles liaisons du carbonyle et de l'allène.

Deux états de transition peuvent être envisagés

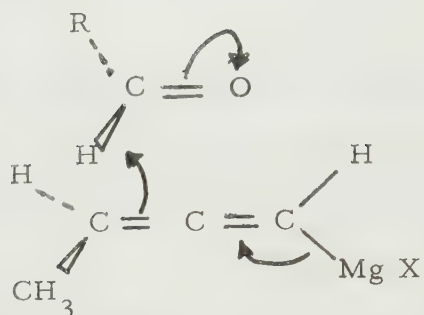


Schéma A

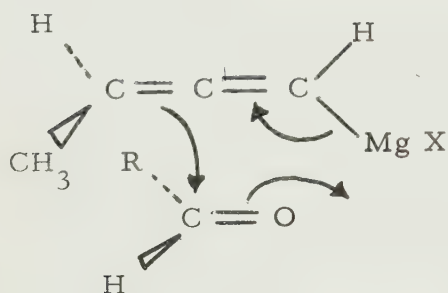
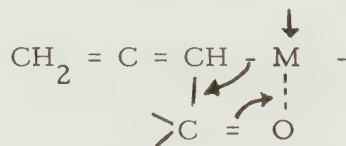


Schéma B

Le schéma A serait le plus probable en raison de la grande réactivité du bromure d'allényl magnésium vis à vis des cétones encombrées et de l'analogie avec les magnésiens allyliques.

Les alcools alléniques proviennent d'une rétentention de structure qui résulterait d'un transfert électronique à quatre centres ou à six centres (49, 50).

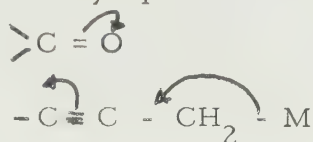


La proportion d'alcool allénique de rétentention dépend de la nature du métal, du composé carbonylé, du solvant, du groupement alcoyle de l'organométallique (150).

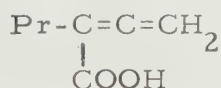
Les alcools alléniques de prototropie venant de l'isomérisation de l'alcoolate acétylénique sont également observés dans la réaction du zincique du bromo-3 butyne-1 avec la di isopropylcétone (50).

Réaction des métalliques acétyléniques

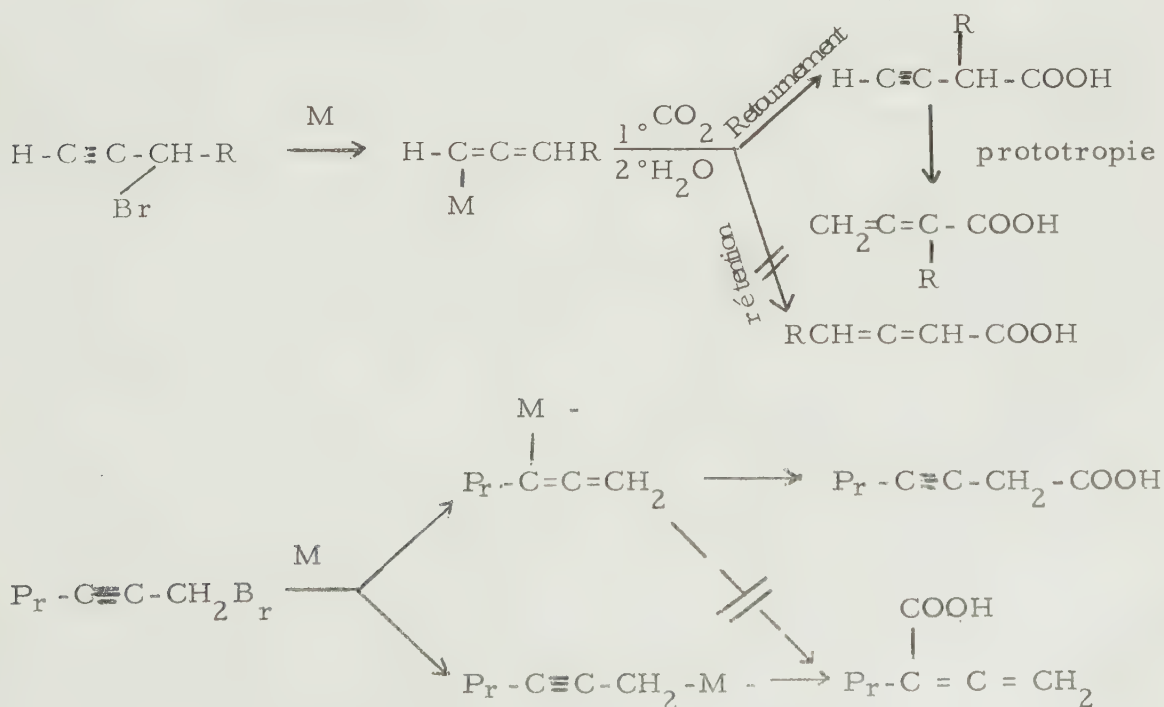
D'après PREVOST (27, 138), ces métalliques réagissent avec retournement de structure par un mécanisme à 6 centres pour donner des composés alléniques. Un mécanisme SE'_2 peut également être envisagé comme avec les magnésiens allyliques.



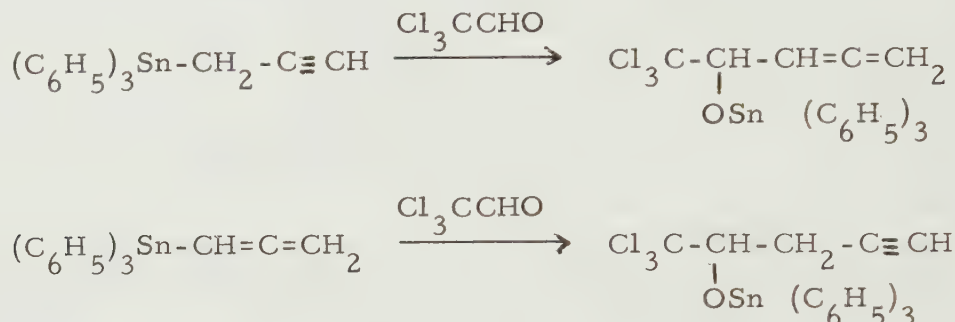
Cette réaction avec retournement de structure est confirmée par le fait que le zincique du bromo-1 hexyne-2 qui renferme un mélange d'allénique et d'acétylénique donne par action du gaz carbonique un mélange de deux acides (13, 143, 24)



L'acide acétylénique provient du retournement de structure de métallique allénique ; l'acide allénique de la transposition du métallique acétylénique. Il est peu probable que l'acide allénique provienne d'une rétention de structure du métallique allénique car le bromure d'allényl zinc traité dans les mêmes conditions ne donne pas d'acide de rétention; l'acide allénique présent est un acide de prototropie (134).



De tels mécanismes par retournement de structure sont également récemment observés dans une étude cinétique de l'action du triphénylpropargyl étain sur le chloral. Ce composé acétylénique est plus réactif que son isomère allénique (18) :

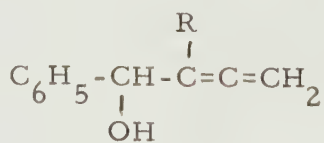


Toutefois, cette réactivité du composé acétylénique peut varier avec la nature du substituant de la triple liaison; c'est ainsi que le zincique du bromure de mésitylpropargyle ne réagit pas sur les composés carbonylés (27, 29).

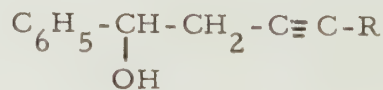
II- Action de bromures α -acétyléniques sur le benzaldéhyde- Résultats expérimentaux.

Puisque la structure des organométalliques issus de bromures α -acétyléniques 1 doit varier avec les effets inductifs et polaires du substituant, la teneur en alcools isomères obtenus par action sur le benzaldéhyde devrait elle-même varier avec ces effets si les seuls mécanismes SE'_2 ont lieu dans la réaction. Nous nous sommes proposés de voir l'influence apportée par le substituant R d'halogénures α -acétyléniques du type $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ 1 sur la teneur en alcools isomères alléniques et acétyléniques 2 et 3 formés par action de leurs organozinciques avec le benzaldéhyde. Les substituants introduits sont les suivants :

C_2H_5 1a ; C_3H_7 1b ; $n\text{C}_4\text{H}_9$ 1c ; $i\text{C}_4\text{H}_9$ 1d ; $n\text{C}_5\text{H}_{11}$ 1e ;
 néo C_5H_{11} 1f ; $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ 1g.



2



3

L'action de bromures α -acétyléniques $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ 1 sur le benzaldéhyde en présence de zinc conduit à un mélange d'alcools alléniques et acétyléniques dont la composition ne permet pas d'établir de

TABLEAU I

R		<u>% 2</u>	<u>% 3</u>
C_2H_5	<u>a</u>	52	48
nC_3H_7	<u>b</u>	56	44
nC_4H_9	<u>c</u>	56	44
iC_4H_9	<u>d</u>	55	45
nC_5H_{11}	<u>e</u>	58	42
$(CH_3)_3C-CH_2$	<u>f</u>	4	96
$C_6H_5-CH_2$	<u>g</u>	65	35

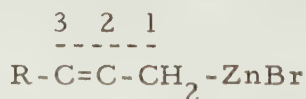
Discussion des résultats

En passant de R=Et à Pr, Bu, Am, on constate une légère augmentation de l'alcool allénique 2 ; les variations d'encombrement stérique assez faibles ne modifieraient pas beaucoup la composition des métalliques qui semblent bien réagir tous deux par retournement.

Avec R= iBu ou néopentyle 1d, 1f, il est à noter tout d'abord que dans ces deux cas, le rendement en alcools baisse (45 et 21%) au lieu de 60% environ dans les autres cas. Avec R=iBu, le rapport des deux alcools isomères obtenus, voisin des précédents, ne peut refléter la composition des métalliques qui devrait être plus riche en acétylénique que ceux de 1a, 1b, 1c.

Pour l'organozincique allénique, l'effet stérique et l'effet électrodonneur du substituant sont favorables au retournement. En effet, le bromure d'allénylzinc donne plus d'alcool de rétention que le bromure de butadiène-1,2 yl₁zinc dans la réaction avec des cétones, en raison du caractère donneur du méthyle qui désactive le carbone lié au métal en diminuant le caractère ionique de la liaison (50).

Il n'en est pas de même pour le zincique acétylénique :



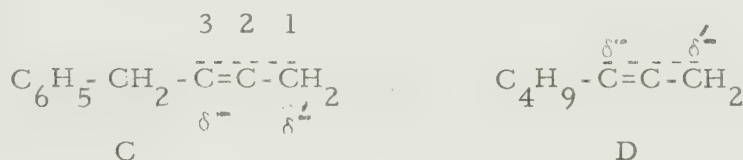
Un encombrement stérique de R important s'opposera à l'attaque sur le carbone 3 donc au retournement, alors que l'effet électrodonneur au contraire, en diminuant le caractère ionique de la liaison carbone

zinc, rendra le carbone 1 moins nucléophile et favorisera le retournement.

Le pourcentage relativement grand d'alcool acétylénique obtenu dans ce cas (iBu) (45%) peut s'expliquer par une contribution non négligeable du mécanisme par rétention du métallique acétylénique, les effets stériques contrebalançant les effets inductifs.

Avec R=néopentyle 1f, le rendement très bas laisse supposer une faible réactivité du zincique acétylénique qui, s'il réagit, ne donne pratiquement que de l'alcool de rétention. Mais, ne connaissant pas la composition du mélange de métalliques, il se pourrait que ce soit le seul métallique allénique qui réagisse par retournement; la présence de 4% environ d'alcool allénique semble cependant être en faveur de la réactivité non nulle du zincique acétylénique. En outre, le spectre IR de 1f montre une forte absorption due à l'acétylénique à 2110-2140 cm^{-1} et une faible bande d'allène à 1880-1890 cm^{-1} .

Dans le cas où R=Ph-CH₂ 1g, lors de la formation du zincique, si l'on considère les carbanions mésomères C et D :



on peut se demander si pour un effet stérique voisin de nBu et Ph-CH₂, les effets électroniques opposés auront une influence sur la composition des métalliques. L'effet électroattracteur de Ph-CH₂ devrait augmenter le pourcentage du métallique allénique, ce qui devrait se traduire par une augmentation finale de l'alcool acétylénique, or c'est le contraire qui est constaté et c'est dans ce cas que l'on observe le plus fort pourcentage d'alcool allénique (65%).

Dans ce métallique, l'influence du substituant électroattracteur en augmentant le caractère ionique de la liaison C-Zn peut favoriser la rétention de structure principalement pour l'allénique ce qui pourrait expliquer l'augmentation constatée.

En résumé, les facteurs stériques et polaires jouent diversement dans l'orientation des mécanismes réactionnels des organozinciques alléniques et acétyléniques sur le benzaldéhyde. La dualité des mécanismes pour chacun d'eux rend l'interprétation très difficile.

III- Partie expérimentale

a) Matières premières : bromures α -acétyléniques 1

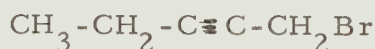
Mode opératoire général selon (16)

Dans un ballon de 1000 cm³ muni d'une agitation centrale d'un réfrigérant ascendant prolongé par un tube desséchant à chlorure de calcium et d'une boule à brome de 250 cm³ on place une mole d'alcool α -acétylénique, 600 cm³ de benzène et 5 cm³ de pyridine. On additionne lentement 0,35 mole de tribromure de phosphore. Ensuite l'agitation est maintenue trois heures à la température ambiante. Le milieu réactionnel est alors versé dans 500 cm³ d'eau glacée. Après décantation la couche organique est lavée deux fois avec son volume d'eau et elle est séchée sur chlorure de calcium anhydre. Une fois le benzène distillé à pression ordinaire on recueille sous pression réduite le bromure α -acétylénique recherché.

La réaction s'accomplit sans transposition propargylique. Le spectre infra rouge du produit obtenu ne présente pas de bande d'absorption à 1940 cm⁻¹ (bande très intense caractéristique des dérivés alléniques).

Nous avons préparé les bromures α -acétyléniques suivants :

Bromo-1 pentyne-2 1a



Rendement = 40%

E_b₁₈ = 43°

E_b₄₈ = 68-70°

Littérature (147)

n_D²² = 1,501

n_D²⁵ = 1,484

Bromo-1 hexyne-2 1b



Rendement = 49%

E_b₁₈ = 62°

E_b₁₁ = 55-56°

Littérature (147)

n_D²² = 1,4885

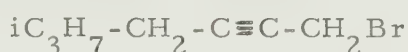
n_D²⁵ = 1,489

Bromo-1 heptyne-2 1c

Rendement = 61%

Eb₁₉ = 80°Eb₁₁ = 71-73°

Littérature (147)

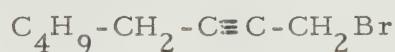
n_D²² = 1,4895n_D²⁵ = 1,489Bromo-1 méthyl-5 hexyne-2 1d

Rendement = 65%

Eb₂₆ = 86°n_D²³ = 1,497Analyse : C₇H₁₁Br

Calc. % : Br 45,76

Tr. : 45,19

Bromo-1 octyne-2 1e

Rendement = 95°

Eb₁₈ = 95°Eb₁₂ = 88-89°

Littérature (147)

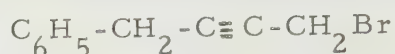
n_D²² = 1,491n_D²⁵ = 1,486Bromo-1 diméthyl-5,5 hexyne-2 1f

Rendement 64%

Eb₃₀ = 94°n_D²⁴ = 1,504Analyse : C₈H₁₃Br

Calc. % : Br 42,28

Tr. : 41,89

Bromo-1 phényl-4 butyne-2 1g

Rendement = 75%

 $\text{Eb}_{18} = 152^\circ$ $\text{Eb}_{10} = 145^\circ$

Littérature(148)

 $n_D^{22} = 1,588$ $n_D^{23} = 1,597$ b) Alcools alléniques et acétyléniques 2 et 3Mode opératoire général

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux surmonté d'un tube à chlorure de calcium et d'une boule à brome, on place 20 cm³ de THF anhydre et 45 g de poudre de zinc. On porte à reflux et fait couler 10 cm³ d'une solution contenant 0,1 mole de bromure 1 et 0,15 mole de benzaldéhyde. Le démarrage de la réaction est favorisé par addition de 1 g de chlorure mercurique. On continue l'addition des réactifs goutte à goutte à une vitesse telle que la réaction s'entretienne d'elle-même ; on chauffe ensuite 2 h à reflux. Après refroidissement et décantation du zinc en excès, le mélange réactionnel est hydrolysé avec 300 cm³ d'acide acétique à 10%. La couche organique est décantée, la couche aqueuse extraite 3 fois à l'éther. Les couches étherées sont lavées au bicarbonate de sodium à 5%, puis à l'eau, séchées sur CO₃K₂ et les solvants sont évaporés au bain-marie. Le mélange d'alcools est ensuite distillé sous pression réduite. Les rendements en mélange 2 + 3, points d'ébullition et analyses, sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

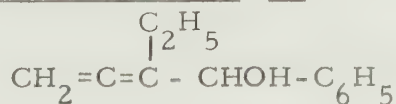
	R	Rdt %	Eb °C/mm Hg <u>2</u> + <u>3</u>	Analyse				
				Formule brute	Calculé %		Trouvé %	
					C	H	C	H
<u>a</u>	C ₂ H ₅	58	115-120/ ₂	C ₁₂ H ₁₄ O	82,72	8,10	82,59	8,15
<u>b</u>	C ₃ H ₇	60	122-126/ ₃	C ₁₃ H ₁₆ O	82,93	8,57	82,61	8,74
<u>c</u>	C ₄ H ₉	61	125-128/ _{1,5}	C ₁₄ H ₁₈ O	83,12	8,97	83,39	8,81
<u>d</u>	iC ₄ H ₉	48	122-124/ ₁	C ₁₄ H ₁₈ O	83,12	8,97	82,78	8,90
<u>e</u>	C ₅ H ₁₁	60	130-135/ ₂	C ₁₅ H ₂₀ O	83,28	9,32	82,96	9,19
<u>f</u>	néoC ₅ H ₁₁	21	124-127/ _{0,7}	C ₁₅ H ₂₀ O	83,28	9,32	82,71	9,27
<u>g</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	65	150-160/ _{0,8}	C ₁₇ H ₁₆ O	86,40	6,83	86,51	6,91

La séparation des deux isomères a été faite par CPV préparative sur colonne SE 30, Appareil Aerograph 705, Gaz vecteur N₂, débit environ 450 cm³ mn, ordre d'élution 2, 3.

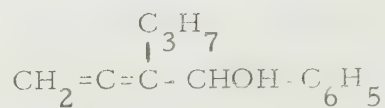
Température injecteur	210°C
" colonne	150-180 selon les produits
" détecteur	220°C
" collecteur	100°C

Les alcools alléniques 2 et acétyléniques 3 suivants ont été séparés :

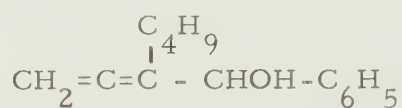
Phényl-1 éthy-2 butadiène-2,3 ol-1 la



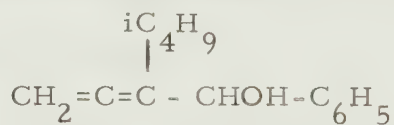
$$n_D^{22} = 1,5498$$

Phényl-1 propyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2b

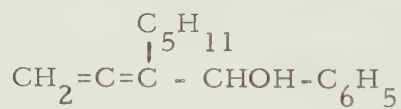
$$n_{\text{D}}^{22} = 1,5385$$

Phényl-1 butyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2c

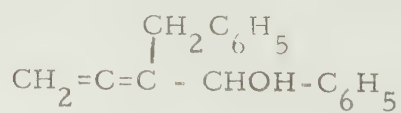
$$n_{\text{D}}^{22} = 1,5365$$

Phényl-1 isobutyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2d

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,5324$$

Phényl-1 pentyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2e

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,5320$$

Phényl-1 benzyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 2g

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,597$$

Phényl-1 hexyne-3 ol-1 3a

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,5336$$

Phényl-1 heptyne-3 ol-1 3b

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,5271$$

Phényl-1 octyne-3 ol-1 3c

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,5212$$

Phényl-1 méthyl-6 heptyne-3 ol-1 3 d

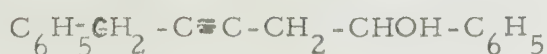
$$n_{\text{D}}^{22} = 1,5225$$

Phényl-1 nonyne-3 ol-1 3e

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,5168$$

Phényl-1 diméthyl-6,6 heptyne-3 ol-1 3f

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,5105$$

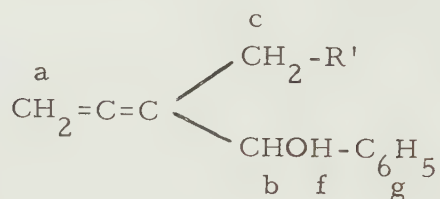
Diphényl-1,5 pentyne-3 ol-1 3g

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,585$$

Les spectres de RMN sont rassemblés dans les tableaux III et IV.

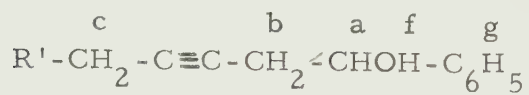
TABEAU III

Spectre RMN des alcools alléniques 2



R'	a	b	c	d	e	f	g
CH_3 <u>2a</u>	4,75 - 5,1		1,8		0,95	2,45	7,16
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ <u>2b</u>	4,75 - 5,1		1,8	1,35	0,84	2,6	7,16
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2$ <u>2c</u>	4,88	5,1	1,8	1,3	0,82	2,6	7,25
CH_3 <u>2d</u>	4,82	5,05	1,8	1,5	0,9	2,9	7,25
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3$ <u>2e</u>	4,7 - 5,1		1,75	1,3	0,82	2,4	7,18
C_6H_5 <u>2g</u>	4,70	5,03	3,15			3	7,16

TABLEAU IV

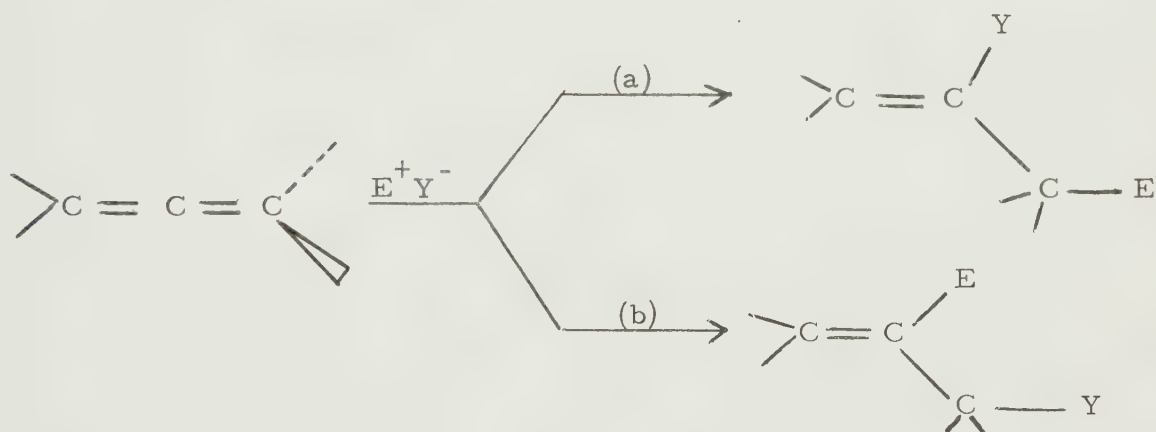
Spectre RMN des alcools acétyléniques 3

R'	a	b	c	d	e	f	g
$\overset{\text{e}}{\text{CH}_3}$ <u>3a</u>	4,62	2,47	$\simeq 2,05$		1,05	2,82	7,16
$\overset{\text{e}}{\text{CH}_3}-\overset{\text{d}}{\text{CH}_2}$ <u>3b</u>	4,63	2,48	$\simeq 2,05$	$\simeq 1,4$	0,88	2,90	7,15
$\overset{\text{e}}{\text{CH}_3}-(\overset{\text{d}}{\text{CH}_2})_2$ <u>3c</u>	4,67	2,51	2,05	$\simeq 1,4$	0,85	3,05	7,16
$\overset{\text{e}}{\text{CH}_3}-\overset{\text{d}}{\text{CH}}(\overset{\text{e}}{\text{CH}_3})_2$ <u>3d</u>	4,62	2,48	1,95	1,7	0,89	3,02	7,21
$\overset{\text{e}}{\text{CH}_3}-(\overset{\text{d}}{\text{CH}_2})_3$ <u>3e</u>	4,64	2,56	$\simeq 2,08$	$\simeq 1,4$	0,87	2,86	7,16
$\overset{\text{e}}{(\text{CH}_3)_3\text{C}}$ <u>3f</u>	4,63	2,49	1,95		0,9	3,1	7,2
$\overset{\text{g}'}{\text{C}_6\text{H}_5}$ <u>3g</u>	4,70	3,40	2,53			3	7,16

CHAPITRE III

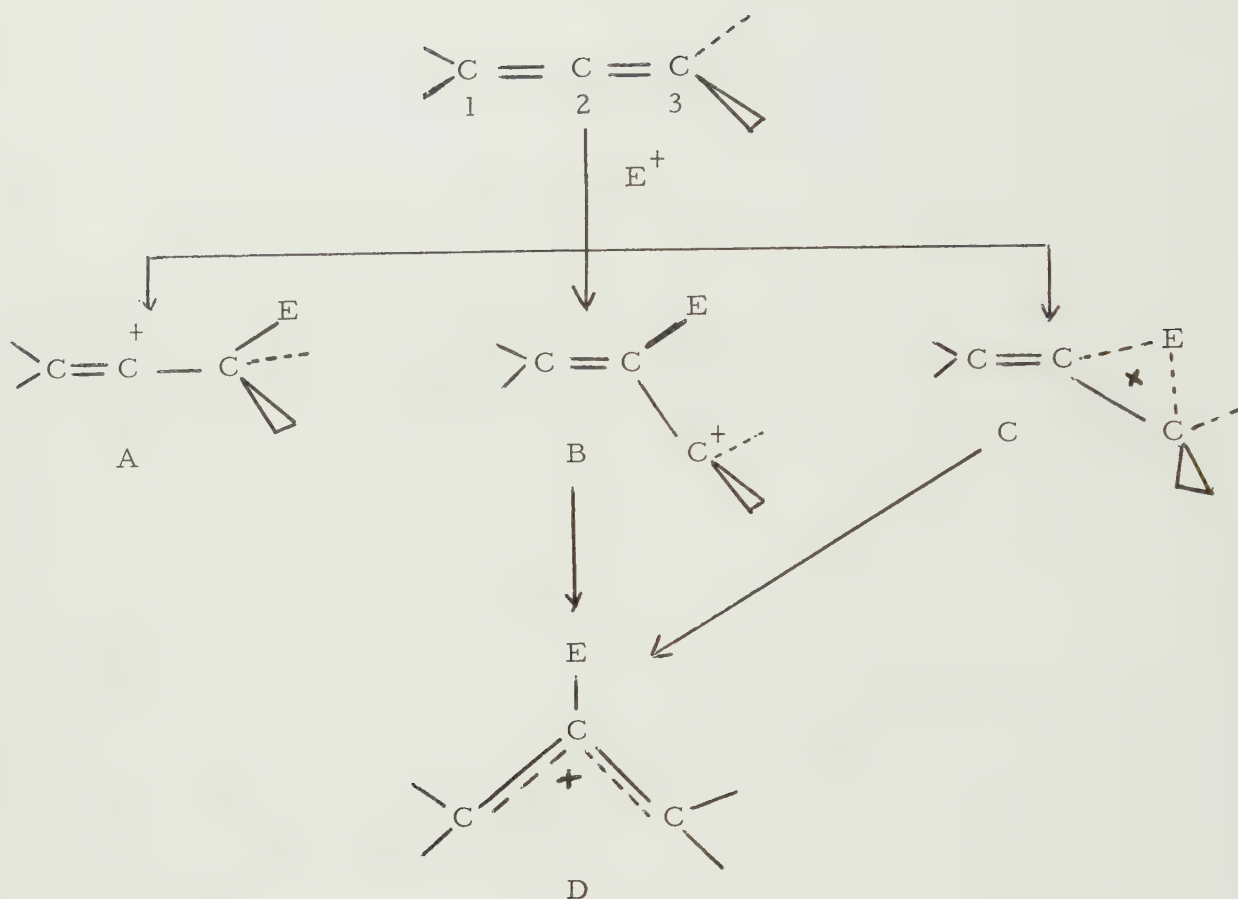
SUR LES ALCOOLS α - ALLENIQUES

La chimie des allènes est régie par la présence des deux doubles liaisons π ayant leurs plans de symétrie perpendiculaires. L'addition électrophile sur le système allénique peut se réaliser selon deux voies. (152-153).



Ainsi le propadiène-1,2 réagissant avec l'acide chlorhydrique sec et le chlorure de dinitro-2,4 benzène sulfényle donne un exemple de ces deux types d'additions (154).

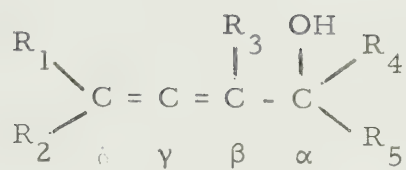
Les intermédiaires de cette addition électrophile peuvent être multiples (153, 155). L'intermédiaire formé dépend de l'attaque initiale de l'agent électrophile E^+ . Il peut se fixer sur le carbone 1, sur le carbone 2 ou sur les deux à la fois engendrant ainsi un ion vinylique A, un ion allylique non planaire B et un ion ponté C. Les deux ions B et C peuvent par rotation de 90° autour de la liaison C_1-C_2 donner un ion allylique planaire D stabilisé par résonance.



Ainsi le chlorure de dinitro-2,4 benzène sulfényle réagit avec les allènes pour donner l'ion cyclique C. L'ion chlorure attaquant ensuite le carbone 1 ou 2 selon la substitution du système allénique (156).

Lorsqu'il y a protonation du propadiène-1,2 GRIESBAUM et coll. (157) montrent que c'est toujours le carbone 1 qui est attaqué en accord avec la règle de Markovnikov.

Comme addition électrophile nous avons plus particulièrement étudié l'addition d'eau en milieu acide et l'addition d'eau ou de méthanol catalysée par les sels mercuriques sur l'une ou l'autre des doubles liaisons d'alcools α -alléniques diversement substitués suivants:



1

Substitution	N°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
aucune	<u>1a</u>	H	H	H	H	H
1 en α	<u>1b</u>	H	H	H	H	Me
2 en α	<u>1c</u>	H	H	H	Me	Me
1 en β	<u>1d</u> ₁	H	H	Me	H	H
"	<u>1d</u> ₂	H	H	Et	H	H
"	<u>1d</u> ₃	H	H	Pr	H	H
"	<u>1d</u> ₄	H	H	Bu	H	H
1 en δ	<u>1e</u>	Me	H	H	H	H
2 en	<u>1f</u>	Me	Me	H	H	H

P R E M I E R E P A R T I E

I S O M E R I S A T I O N E N M I L I E U A C I D E

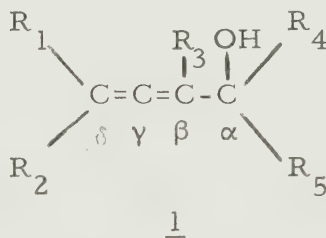
I - Partie bibliographique et théorique

Le propadiène-1,2 (158) et certains hydrocarbures aliphatiques alléniques monosubstitués (159, 160, 96) traités en milieu aqueux en présence d'acide sulfurique donnent des méthyl-cétones.

Le comportement des alcools α -alléniques en milieu acide a été peu étudié. Le phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2,3 ol-1 est facilement isomérisé par les acides en méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3 (52) ; le méthyl-4 hexadiène-1,2 ol-4 est également transformé en cétone α , β éthylénique par l'action de l'acide sulfurique (42). BERTRAND et coll. transforment trois alcools α -alléniques secondaires en cétones α éthyléniques (171 a) et des cétoalcools α -alléniques en des β dicétones α' , β' -éthyléniques (171 b) en milieu acide.

Nous nous sommes proposés de voir quelle serait l'influence des facteurs structuraux sur la nature des produits résultant de cette isomérisation en modifiant le degré de substitution sur les carbones α , β et γ .

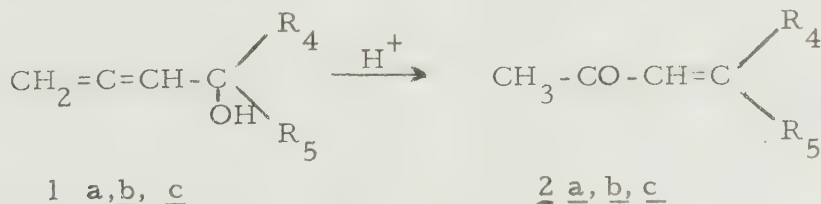
Nous avons soumis les alcools alléniques 1 à l'action des acides dilués



Nous avons obtenu les résultats suivants :

1°- Pas de substitution sur le système allénique

Le butadiène-2,3 ol-1 1a s'isomérisise très lentement en méthylvinylcétone 2a. Les alcools secondaire 1b et tertiaire 1c donnent facilement les cétones 2b et 2c.



Les rendements en cétone 2 en utilisant l'acide phosphorique à 22% en poids pour un temps de reflux de 2,5 h, sont donnés dans le tableau I.

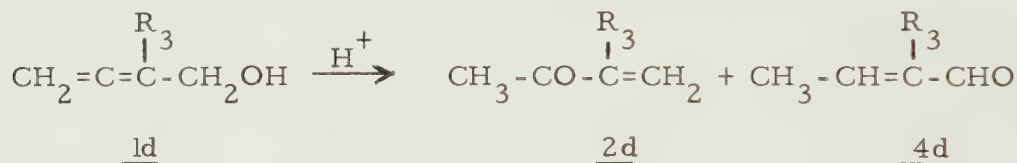
TABLEAU I

Isomérisation des alcools alléniques 1a, 1b, 1c

<u>Alcool allénique</u>	<u>Rdt % en cétone 2</u>
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ <u>1a</u>	8
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ <u>1b</u>	70
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ <u>1c</u>	60

2° - Substitution sur le carbone β

Les alcoyl-2 butadiène-2, 3 ols-1 1d conduisent à un mélange de cétones et d'aldéhydes α -éthyléniques :



Le pourcentage d'aldéhyde et de cétone ne dépend pas de la nature de R_3 mais de la concentration en acide (fonction d'acidité de Hammett H_0). Les acides concentrés favorisent la formation de cétone. Les résultats sont donnés dans les tableaux II et III.

TABLEAU II

Isomérisation des alcools alléniques $\text{CH}_2=\text{C}=\overset{\text{R}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$ 1d
Influence de la nature de R_3

R_3	Rdt % 2 + 4	% <u>2d</u>	% <u>4d</u>
Me	51	46	54
Et	56	44	56
Pr	65	43	57
nBu	72	45	55

Milieu réactionnel : H_3PO_4 22% en poids.

Temps de reflux : 2,5 h.

TABLEAU III

Isomérisation de l'alcool allénique 1d₄ R₃=nBu

Influence de la fonction d'acidité Ho de Hammett et du temps de chauffage

Acide	Fonction d'acidité de Hammett Ho (10)	Temps de reflux en mn	Rdt % <u>2d</u> + <u>4d</u>	% <u>2d</u>	% <u>4d</u>
H ₂ SO ₄	-0,73	90	62	72	28
H ₃ PO ₄	-0,68	90	65	70	30
H ₃ PO ₄	-0,68	20	* —	68	32
H ₃ PO ₄	-0,20	90	67	60	40
H ₃ PO ₄	+0,21	150	65	43	57
H ₃ PO ₄	+0,75	150	* —	47	53
H ₃ PO ₄	+0,75	390	48	51	49

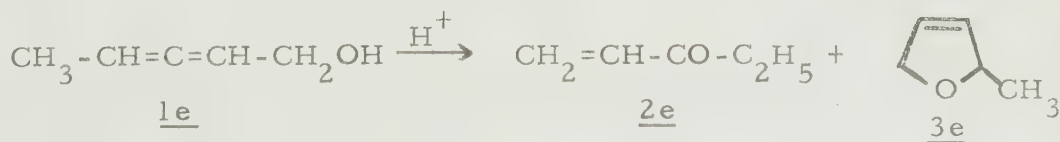
* Réaction non complète; il reste de l'alcool 1d de départ dans le produit recueilli.

Le temps de réaction augmente beaucoup avec la dilution de l'acide mais la prolongation du chauffage provoque la diminution de la teneur en aldéhyde du mélange, car il est sensible aux réactions de polymérisation en milieu acide.

3° - Substitution sur le carbone δ

a) un seul substituant 1e

Avec les acides concentrés il se forme uniquement la cétone éthylénique 2e tandis qu'avec les acides dilués, un mélange de cétone 2e et de méthyl-2 dihydro-2, 5 furanne 3e est obtenu :



La composition du mélange dépend de la fonction d'acidité de Hammett. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

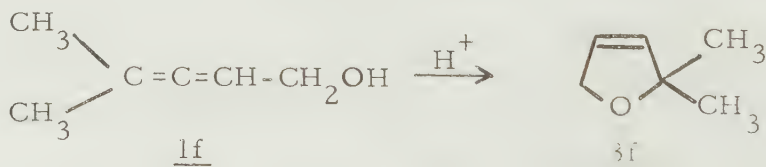
Isomérisation de l'alcool $\text{CH}_3\text{-CH=C=CH-CH}_2\text{OH}$ 1e

Influence de la fonction d'acidité Ho de Hammett .

Acide	Ho (10	Temps de reflux en mn	Rdt % <u>2e</u> + <u>3e</u>	% <u>2e</u>	% <u>3e</u>
H_2SO_4	-0,73	90	39	100	0
H_3PO_4	-0,68	90	45	97	3
H_3PO_4	+0,21	150	50	55	45
H_3PO_4	+0,75	300	30	61	39

b) 2 substituants 1f

Le méthyl-4 pentadiène-2,3 ol-1 1f disubstitué conduit uniquement au diméthyl-2,2 dihydro-2,5 furanne 3f, quelle que soit la concentration de l'acide

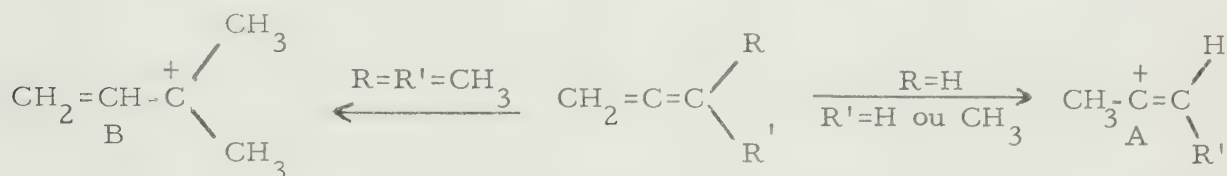


Discussion des résultats

Dans les alcools alléniques, deux sites électrophiles sont susceptibles d'être protonés en milieu acide : le système allénique et la fonction alcool.

a) Protonation du système allénique

Il a été montré que par protonation du propadiène-1,2 (157) et du butadiène-1,2 (154) il se forme l'ion vinylique A, alors qu'avec le méthyl-3 butadiène-1,2 c'est l'ion tertiaire B qui est obtenu.

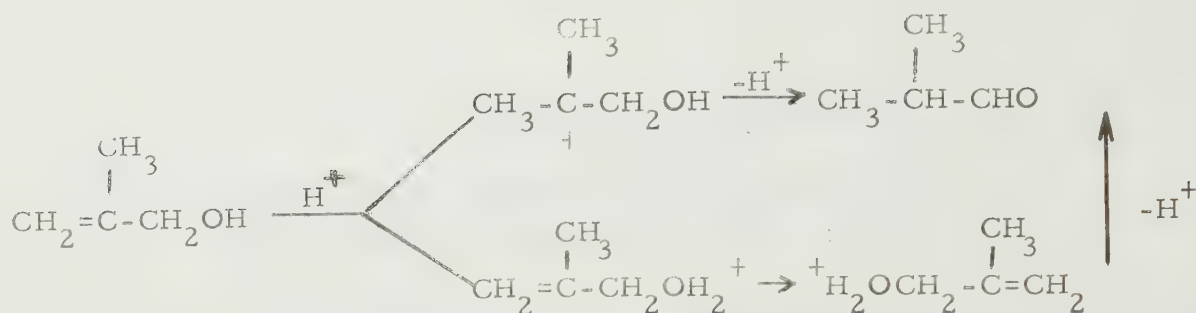


Ces différences de réactivité sont reflétées par l'étude des composés obtenus dans la réaction d'hydratation de ces allènes en présence de sels mercuriques. Le butadiène-1,2 conduit à la butanone-2 alors que le méthyl-3 butadiène-1,2 ne conduit pas à la méthylisopropylcétone, mais surtout à des polymères issus de l'isoprène se formant à partir de l'ion B (154, 167). Il peut paraître surprenant que cette attaque électrophile ne s'effectue pas toujours sur le carbone central pour conduire au cation allylique, ceci est dû au fait que la géométrie des allènes exclut la résonance type allylique, la charge positive qui se développe dans l'état de transition sur une orbitale p étant perpendiculaire au plan de l'orbitale π de la double liaison non attaquée. C'est uniquement le développement d'une charge positive sur un carbone tertiaire qui stabilise l'ion B. L'ion vinylique A est stabilisé par hyperconjugaison.

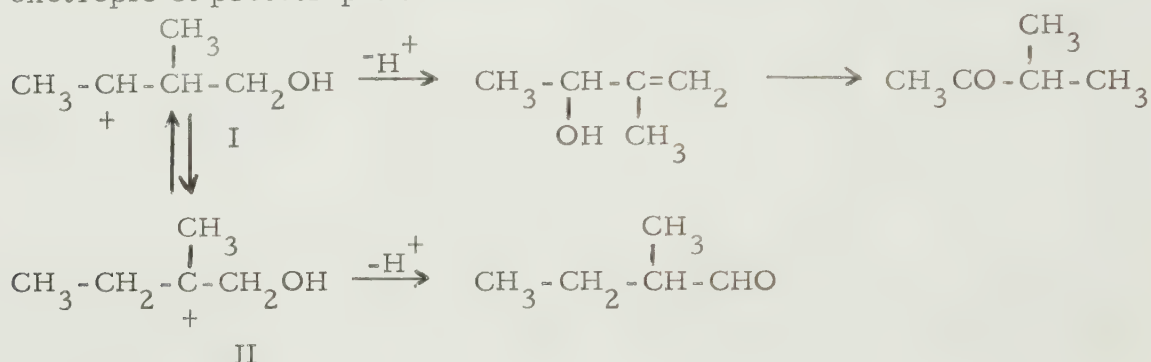
b) Isomérisation d'alcools α -éthyléniques en milieu acide

Des études cinétiques sur les réarrangements d'alcools α - β -insaturés en milieu acide ont montré que les constantes de vitesse sont proportionnelles à la fonction d'acidité de Hammett et reflètent la tendance du milieu à donner un proton à une base neutre (162).

Des déplacements oxotropiques ou prototropiques sont observés selon la substitution en α , β ou γ . La transposition oxotropique est défavorisée par la substitution en β et favorisée par la substitution en α et en γ (162). Ce fait est dû aux basicités relatives du groupe hydroxyle et de l'atome de carbone γ et de leur facilité à accepter un proton. Avec une substitution en β il se forme seulement l'aldéhyde par prototropie.



Tandis qu'avec une substitution en β et γ , les deux espèces I et II expliquent la formation des produits d'isomérisation formés par oxotropie et prototropie :



Avec une substitution en α et β il se forme presque exclusivement la cétone de prototropie.

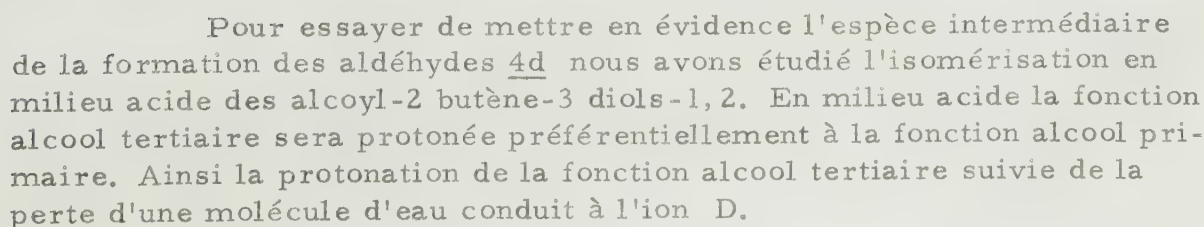
c) Alcools α -alléniques 1

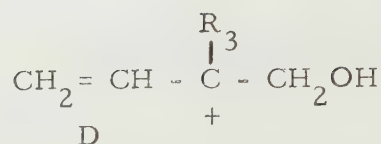
Dans les alcools alléniques, la substitution sur les carbones α , β et δ modifie les stabilités relatives des états de transition conduisant aux ions carboniums et par conséquent la nature des produits de la réaction.

1° - Alcools alléniques non substitués en β et δ sur le système allénique

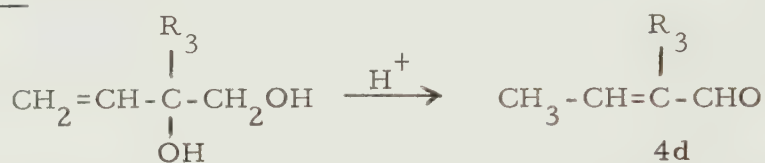
Ces alcools 1a, 1b, 1c conduisent à la cétone éthylénique quel que soit le degré de substitution du carbone α . Deux mécanismes peuvent être envisagés :

a) protonation de l'hydroxyle et oxotropie par mécanisme $\text{S}_{\text{N}}\text{i}'$ ou $\text{S}_{\text{N}}\text{l}'$ comme pour les alcools allyliques (163).

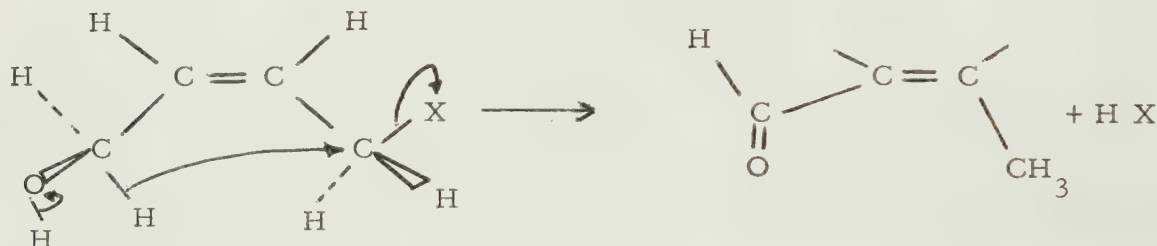




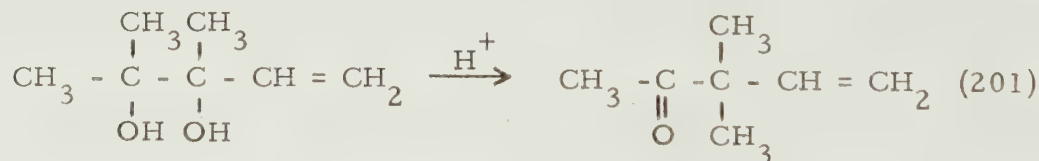
Or le produit que l'on obtient après traitement en milieu acide d'un alcoyl-2 butène-3 diol-1,2 (dilution et pH identiques à ceux du traitement des alcools α -alléniques 1) est un aldéhyde 4d. On peut donc bien dire que l'aldéhyde 4d est bien issu de l'ion D



Une migration 1,4 d'ion hydrure a été constatée à partir de butène-2 diol-1,4 il se forme ainsi du butène-2 al (166)



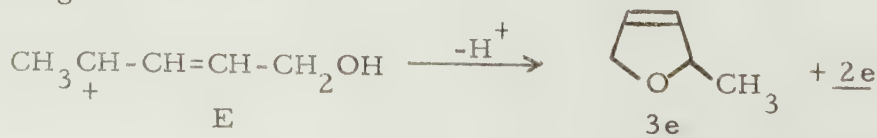
Des auteurs Russes (201) obtiennent une migration d'un méthyle en 1,2 en traitant en milieu acide le diméthyl-2,3 pentène-4 diol-2,3. Ils ne signalent pas la présence de la cétone conjuguée



3° - Alcools alléniques substitués en δ

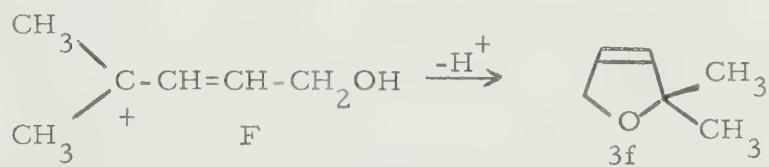
a) un seul substituant

Ce substituant amène une stabilisation du carbocation secondaire E qui conduit au dihydrofuranne à côté de la cétone 2e par les mécanismes déjà envisagés.



b) 2 substituants

La présence des 2 substituants stabilise l'ion tertiaire F ; il se forme seulement le dihydrofuranne 3f par cyclisation intramoléculaire ce qui est à rapprocher de la cyclisation des alcools β -éthyléniques en tétrahydrofurannes(164-165).



Dans ce cas la stabilisation de l'ion F l'emporte sur la formation normale de la cétone.

Les différences constatées dans la composition des mélanges aldéhydes-cétones (2d 4d) ou cétones-dihydrofurannes (2e, 3e) en faisant varier la concentration de l'acide du milieu réactionnel peuvent s'expliquer par des différences dans les mécanismes qui ne dépendent pas de la même fonction d'acidité H_R ou $H_{R'}$ pour la protonation des doubles liaisons, H_O pour la protonation de l'alcool (167-168), les vitesses des réactions compétitives ne variant pas obligatoirement dans le même rapport.

Les alcools α -alléniques substitués sur le système allénique et sur la fonction alcool, s'isomérisent en milieu acide en aldéhydes α -éthyléniques, cétones α -éthyléniques ou dihydro-2,5 furannes. La nature des produits formés est fonction du degré de substitution de l'allène et de l'acidité du milieu.

II - Partie expérimentale

1°) Isomérisation des alcools alléniques

Mode opératoire général

L'alcool allénique, 10^{-3} mole, est chauffé à reflux avec 300 cm³ d'acide sulfurique ou phosphorique dilué avec l'eau de manière à les amener au Ho choisi. Ensuite un entraînement à la vapeur d'eau est réalisé; la phase organique est décantée, la phase aqueuse saturée de chlorure de sodium est extraite à l'éther, les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de sodium anhydre. Une fois l'éther éliminé le produit est distillé (sous vide éventuellement).

Dans le cas où l'on obtient des mélanges de cétone 2b et d'aldéhyde 4b, le dosage des isomères a été effectué par R.M.N. et par C.P.V. Les séparations ont été faites par C.P.V. préparative sur autoprep. Varian 700, colonne SE 30, gaz vecteur H₂, débit 350 cm³/mn, températures : injecteur 150 à 200°, colonne 105 à 140°, détecteur 210°, collecteur 60°. Les cétones 2b sont éluées les premières.

Les points d'ébullition des mélanges 2d + 4d sont donnés dans le tableau V

TABLEAU V

R ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	n C ₃ H ₇	n C ₄ H ₉
Eb <u>2b</u> + <u>4b</u>	95-107/ 760	120-130/ 760	125-140/ 760	50-60/ 18

Méthyl-3 butène-3 one-2 2d₁ (R₃ = CH₃)

$n_D^{20} = 1,4295$

Littérature (169)

$n_D^{20} = 1,4305$

DNPH : F = 191°

Littérature (170)

F = 191°

Ethyl-3 butène-3 one 2

2d₂ (R₃ = C₂H₅)

$n_D^{20} = 1,4280$

Littérature (224)

$n_D^{26} = 1,4270$

DNPH : F = 174°

DNPH : F = 176°

Propyl-3 butène-3 one-2 $\underline{2d}_3 (R_3 = C_3H_7)$

$$n_D^{20} = 1,4578$$

Analyse : $C_7H_{12}O$	Calc. % :	C	74,95	H	10,78
	Tr.	:	74,98		10,95

DNPH : F = 172°

Butyl-2 butène-3 one-2 $\underline{2d}_4 (R_3 = C_4H_9)$

$$n_D^{20} = 1,4405$$

DNPH : F = 101° Littérature (172) F = 102°

Méthyl-2 butène-2 al-1 $\underline{4d}_1 (R_3 = CH_3)$

$$n_D^{20} = 1,4560$$

DNPH : F = 213° Littérature (173) F = 215°

Ethyl-2 butène-2 al-1 $\underline{4d}_2 (R_3 = C_2H_5)$

$$n_D^{20} = 1,4465 \quad \text{Littérature (174)} \quad n_D^{21} = 1,4468$$

DNPH : F = 174° Littérature (175) F = 176°

Propyl-2 butène-2 al-1 $\underline{4d}_3 (R_3 = C_3H_7)$

$$n_D^{20} = 1,4512$$

Analyse : $C_7H_{12}O$	Calc. % :	C	74,95	H	10,18
	Tr.	:	75,12		10,87

DNPH : F = 162°

Butyl-2 butène-2 al-1 4d₄ (R₃=C₄H₉)

$n_D^{20} = 1,4540$

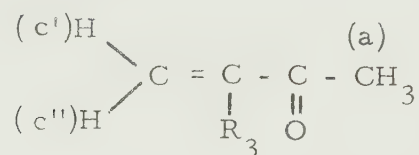
Analyse : C ₈ H ₁₄ O	Calc. %	C	76,14	H	11,18
	Tr.		76,30		11,26

DNPH : F = 147°

Les spectres R M N des cétones 2d et des aldéhydes 4d sont rassemblés dans les tableaux VI et VII.

Les spectres sont effectués en solution dans du tétrachlorure de carbone.

TABLEAU VI

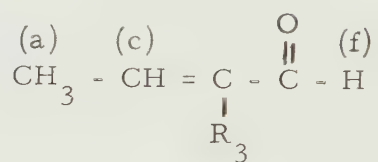
Spectres RMN des cétones éthyléniques 2d

R ₃	a ppm	b ppm	d ppm	e ppm	c' ppm	c'' ppm
d CH ₃	2,35	/	1,91	/	6,0	5,82
d b CH ₃ -CH ₂	2,30	2,26	1,08	/	6,03	5,76
d e b CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	2,30	2,26	0,87	1,4	6,05	5,75
d e b CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂	2,31	2,26	0,91	1,4	6,0	5,75

J_{b c'} = 1,2 Hz

Les données du spectre de la cétone 2 d₁ (R=CH₃) sont identiques à celles publiées par JACKMAN et WILEY (176).

TABLEAU VII

Spectres R. M. N. des aldéhydes 4d

R_3	a	b	c	d	e	f
$\begin{array}{c} d \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,82		6,57	1,91		8,65
$\begin{array}{cc} d & b \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \end{array}$	1,93	2,30	6,59	1,12		8,60
$\begin{array}{ccc} d & e & b \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	1,90	2,27	6,62	0,88	1,4	8,60
$\begin{array}{ccc} d & e & b \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	1,84	2,30	6,58	0,92	1,4	8,63

J a c = 7 Hz.

Butène-3 one-2 2a

Séparée par C. P. V. préparative sur colonne SE 30, gaz vecteur N_2 débit 250 cm^3 , températures : injecteur 140° , colonne 80° , détecteur 160° , collecteur 60° .

$$n_D^{23} = 1,4085$$

Littérature (177) ✓

$$n_D^{22} = 1,4090$$

DNPH : F = 139° Littérature (178)F = 140°

R. M. N. (CCl_4) (p p m) : δ 6,25 (2H) (CH_2) ; δ 5,8 (1H) (CH)
 δ 2,20 (3H) (CH_3)

Pentène-3 one-2 2b

$$Eb_{760} = 121^\circ$$

$$Eb_{760} = 122^\circ$$

$$n_D^{21} = 1,4360$$

Littérature (179)

$$n_D^{20} = 1,4360$$

DNPH : F = 157° DNPH F = 158°

R. M. N. (CCl_4) (p p m) : δ 2,14 (3H) (CH_3CO) ; δ 6,05 (1H) ($CHCO$)
 δ 6,81 (1H) (CH_3CH) ; δ 1,91 (3H) (CH_3)
 Jcd = 6,5 Hz ; Jcb = 16 Hz ; Jbd = 2 Hz

Méthyl-4 pentène-3 one-2 2c (oxyde de mésityle)

$$Eb_{760} = 128^\circ$$

$$Eb_{760} = 129^\circ$$

$$n_D^{23} = 1,4440$$

Littérature (180)

$$n_D^{26} = 1,4442$$

DNPH : F = 199° F = 201°

R. M. N. (CCl_4) (p p m) : δ 2,08 (3H) (CH_3CO) ; δ 6,04 (1H) (CH)
 δ 1,98 (6H) (CH_3 2C)

Les spectres RMN de 2a 2b et 2c sont publiés (181) mais ils sont réalisés à 25 M Hz au lieu de 60 M Hz.

Pentène-4 one-3 2e
$$\text{Eb}_{760} = 108^\circ$$
$$\text{Eb}_{740} = 102^\circ$$

Littérature (182)

$$n_D^{23} = 1,4195$$
$$n_D^{20} = 1,4192$$

DNPH : $F = 126^\circ$

Littérature (183)

$$F = 127^{\circ}$$

R. M. N. (CCl_4) (p p m): δ 1,0 (3H) (CH_3); δ 2,55 (2H) (CH_2-C)
 δ 5,7 (1H) (CH); δ 6,2 (2H) ($\text{CH}_2=\text{CH}$); J a, b = 7 Hz.

Méthyl-2 dihydro-2, 5 furanne 3e

Rdt 39%

$\text{Eb}_{760} = 73-77^\circ$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4205$, litt. (184), $\text{Eb}_{760} = 74-76^\circ$, $n_{\text{D}}^{25} = 1,4195$

Le spectre de masse est en accord avec (185).

R. M. N. (CCl_4) (p p m) : δ 1,1 (d) (3H) (CH_3) ; δ 4,5 (2H) (O-CH_2-) ;
 δ 4,80 (1H) (O-CH-) ; δ 5,75 (2H) (CH=CH)

Diméthyl-2, 2 dihydro-2, 5 furanne 3f

Rdt 45%. $E_{b_{760}} = 82^\circ$, $n_D^{22} = 1,4138$, litt. (186), $E_{b_{760}} = 83^\circ$, $n_D^{11} = 1,4155$

RMN: (CCl₄) (p p m): δ 1, 22 (6H) (2CH₃) ; δ 4, 52 (2H) (O-CH₂) ;
δ 5, 7 (2H) (CH=CH)

Spectre de masse : (m/e) : 98 M^+ (4,7 %); 83 (100 %) ; 55 (64 %) ; 41 (40 %) ; 39 (35 %).

2° - Action de l'acide sulfurique dilué sur les alcoyl-2 butène-3 diols-1, 2
6d

On chauffe à reflux durant 1h30, 0,1 mole d'alcoyl-2 butène-3 diol-1, 2 avec 300 cm³ d'acide sulfurique 16 % en poids. Après entraînement à la vapeur, on poursuit le même traitement que pour les alcools 1

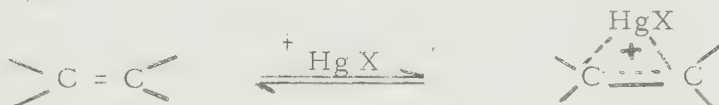
Les aldéhydes $\underline{4d}_2$ et $\underline{4d}_4$ sont isolés avec des rendements de 45%.

DEUXIEME PARTIE

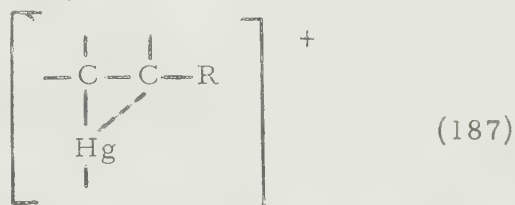
ACTION DES SELS MERCURIQUES

I- Partie bibliographique et théorique

L'addition d'un sel mercurique sur une double liaison procède par un équilibre entre l'oléfine et un ion mercurinium ponté (ou un complexe*)(202-208).



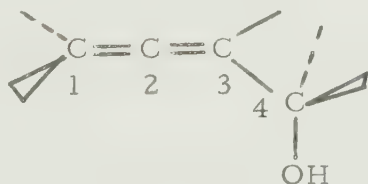
La distribution électronique de cet ion n'est pas connue de façon certaine. Mais il est sur que les atomes de carbone subissent une réhybridation considérable. HALPERN et TINKER (187) en étudiant les cinétiques d'oxymercuration d'oléfines sont arrivés à la conclusion que l'état intermédiaire a un appréciable caractère d'ion carbonium. Ils représentent donc cet ion de façon dissymétrique



Cet ion subit alors une attaque en trans d'un nucléophile présent dans le milieu.

C'est ainsi que l'oxymercuration d'alcènes en milieu aqueux suivie de la démercuration est un moyen très commode pour hydrater une double liaison selon MARKOVNIKOV (191)

Nous avons étudié l'oxymercuration d'alcools α -alléniques c'est-à-dire de composés alléniques possédant une fonction hydroxyle en 4 et en α d'une double liaison.

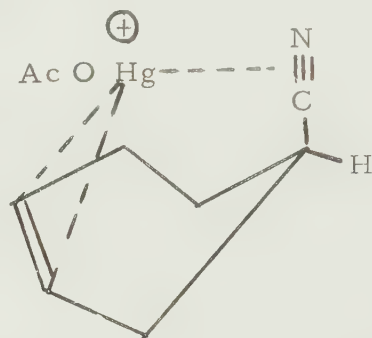


HENBEST et NICHOLLS (190) réalisent l'oxymercuration, avec l'acétate mercurique en milieu méthanolique, d'alcènes possédant en 4 une fonction base de Lewis (hydroxyle, éther, nitrile, ester).

Le méthyl-4 cyclohexène donne un mélange dans lequel le produit majoritaire résulte de l'attaque finale du nucléophile en position 2 (196); tandis que les cyclohexènes qui possèdent un groupe base de Lewis en position 4 donnent des produits qui résultent d'une attaque nucléophile en position 1 (190). Cette différence peut être due aux effets inductifs, l'effet attracteur d'élection du groupe base de Lewis orientant l'attaque du nucléophile en position 1.

Le groupe fonctionnel, hydroxyle par exemple, peut jouer le rôle du nucléophile interne, et ainsi des éthers cycliques sont formés. Le trans hexène-3 ol-1 donne l'éthyl-2 tétrahydrofuranne, le cis hexène-3 ol-1 se transforme en méthoxy-4 hexanol-1.

HENBEST et NICHOLLS (190) pensent que le groupe base de Lewis peut participer à la formation du complexe avec le sel mercurique ainsi avec le cyano-4 cyclohexène il pourrait se former



L'oxymercuration des alcools α -éthyléniques a été surtout étudiée dans la série des cyclohexène-1 ols-3 (208-213). Le sel mercurique employé est l'acétate mercurique. Dans tous les cas le produit très fortement majoritaire obtenu est le composé 1-3. Le dérivé 1,2 n'est présent qu'à l'état de traces. Pour les différents auteurs l'attaque nucléophile en position 3 est due à l'effet inductif du groupe hydroxyle. Un groupe méthoxy ou ester induit la même orientation que le groupe hydroxyle (211).

Le produit qui se forme pendant une oxymercuration est un dérivé mercurique, cet organomercurique peut être isolé dans certains cas et démercuré ensuite ou démercuré in situ. Cette démercuration peut se produire spontanément dans le milieu réactionnel lorsque celui-ci est acide (188, 189, 214). Le plus souvent la démercuration est réalisée par une réduction avec du borohydrure de sodium (190, 191, 155, 215-223). Le détail de ce mécanisme de démercuration n'est pas connu de façon explicite. Les auteurs (222-223) pensent qu'il s'agit d'un mécanisme radicalaire. Dans un premier stade il y aurait formation, en milieu basique, d'un hydroxyde mercurique $R HgOH$. Cet hydroxyde mercurique serait transformé en hydruure mercurique après l'intervention du borohydrure de sodium.



Le produit final se formerait à partir de radicaux libres

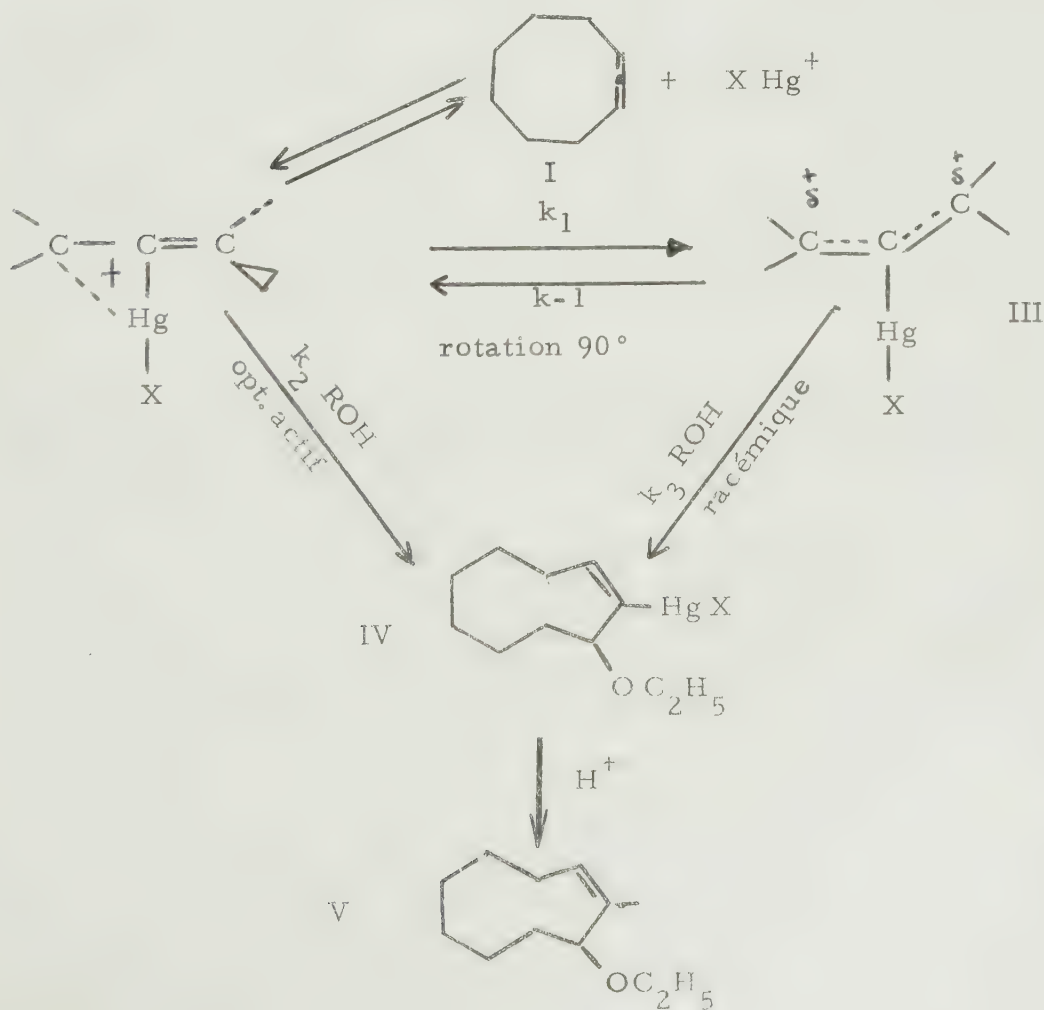


Lors de l'addition des sels mercuriques sur le système allénique, différents auteurs (152, 153, 155, 220) ont prouvé que l'intermédiaire de réaction était l'ion mercurinium ponté. Cet ion est dans le plan perpendiculaire à l'orbitale π de la double liaison adjacente, il peut soit se transformer pour donner un ion allylique planaire stabilisé par résonance, soit réagir avec un nucléophile pour donner directement le produit d'addition. L'addition nucléophile se fait généralement en trans (152-153, 159, 188, 189).

Dans l'oxymercuration des allènes le produit obtenu (donc l'état intermédiaire) dépend principalement de deux facteurs: la nature du sel mercurique employé et la substitution du système allénique.

BACH (188-189) essaye de déterminer la nature des intermédiaires en étudiant l'éthoxymercuration du cyclononadiène-1,2 optiquement actif avec une série de sels mercuriques.

Ses résultats lui suggèrent le mécanisme suivant :



L'équilibre entre I et II est établi par analogie avec l'oxymercuration des alcènes. Selon le sel mercurique employé le produit V est optiquement actif ou presque racémique, avec l'acétate mercurique le produit obtenu possède une grande activité optique, le chlorure ou le sulfate mercurique induisent plus de racémisation.

La formation réversible de III est démontrée en arrêtant la réaction tout au début et en examinant l'activité optique des différentes espèces chimiques. Avec le chlorure mercurique le cyclononadiène-1,2 récupéré est racémisé à 57% tandis que le corps V possède la même activité que lorsque la réaction est conduite à son terme. Avec l'acétate mercurique le diène récupéré a conservé 92% de son activité optique. Ceci suggère que les vitesses des réactions donnant les produits sont toujours plus grandes que la vitesse de la réaction $\text{III} \rightarrow \text{II}$ ($k-1$).

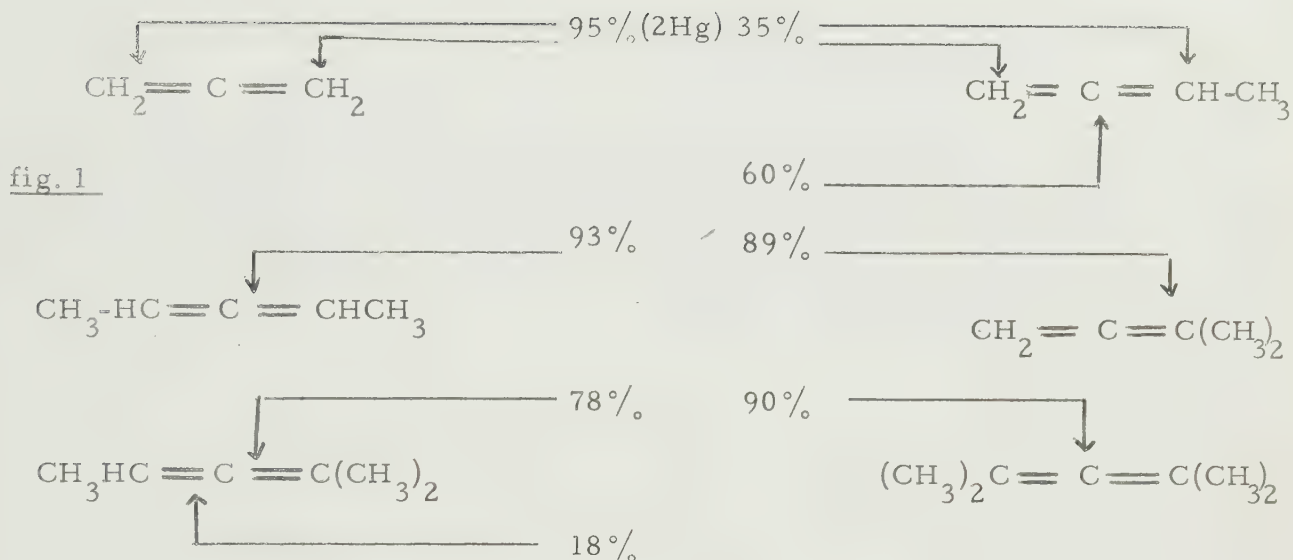
L'activité optique des produits IV et V est stable dans les conditions des expériences ce qui implique que leur formation est irréversible.

Le mode de racémisation de I le plus raisonnable est donc bien la formation réversible de l'ion planaire III suivie de la "démercuration" du composé II. Le corps V racémique peut provenir soit de l'attaque de l'ion planaire III soit de la réaction $\text{III} \rightarrow \text{II}$ suivie de la solvolysse du produit II racémique obtenu. La réaction $\text{III} \rightarrow \text{II}$ est unimoléculaire et peut lutter favorablement avec la solvolysse de III qui est un processus bimoléculaire.

En conclusion des travaux de BACH nous pouvons dire que l'ion mercurinium ponté formé avec l'acétate mercurique est stable et ne donne pas l'ion planaire III (en accord avec (153)); avec les autres sels mercuriques la réaction $\text{II} \rightarrow \text{III}$ se produit avec une importance variable.

Pour étudier l'influence de la substitution du système allénique WATER et KIEFER (153) réalisent l'oxymercuration, par l'acétate mercurique, de différents hydrocarbures alléniques.

Les résultats sont rassemblés dans la fig. 1.



Les flèches désignent la double liaison attaquée et le carbone sur lequel reste fixé l'atome de mercure après l'attaque nucléophile, le propadiène-1, 2 et le butadiène-1, 2 donnent des produits de dioxymercuration. Le produit de diaddition sur le butadiène-1, 2 résulte d'une attaque initiale sur la double liaison non substituée suivie par une addition sur la double liaison restante. Si c'est la double liaison substituée par un groupe méthyle qui est attaquée en premier c'est le produit de monoaddition qui est obtenu. Dans les produits de monoaddition le mercure reste fixé au carbone central du système allénique, dans ceux de diaddition le mercure est fixé au carbone terminal.

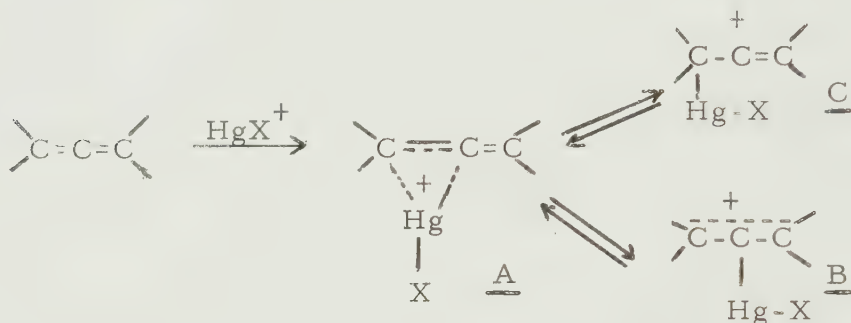
WATERS et KIEFER (153) calculent d'après leurs résultats que chaque substitution de l'hydrogène par un groupe méthyle active la double liaison de l'allène dans un rapport de 1 à 4 environ. C'est ainsi que le méthyl-3 butadiène-1, 2 ne subit l'addition électrophile que sur la double liaison disubstituée.

On peut donc dire que pour les hydrocarbures alléniques les doubles liaisons non substituées donnent des produits d'addition dans lesquels le mercure se fixe sur un carbone terminal, les doubles liaisons substituées donnent des produits d'addition dans lesquels le mercure se fixe sur le carbone central.

II - Action des sels mercuriques sur les alcools α -alléniques 1.

Résultats expérimentaux.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier l'orientation de l'hydroxy ou de la méthoxymercuration (suivie de la démercuration) sur des alcools α -alléniques 1 diversement substitués en utilisant d'une part l'acétate mercurique avec lequel la réversibilité de la réaction A $\rightleftharpoons$ B est faible et d'autre part le sulfate mercurique avec lequel cette réversibilité est notable.



1° - Action de l'acétate mercurique en milieu aqueux et méthanolique

L'hydroxy ou la méthoxymercuration d'un alcène suivie de la démercuration par le borohydrure de sodium revient à une addition d'eau ou d'alcool sur la double liaison (191).

De façon générale nous n'avons pas pu obtenir les dérivés mercuriques purs des alcools α -alléniques 1. Nous obtenons des huiles très visqueuses qui se décomposent spontanément à l'air. Elles deviennent grises (apparition de mercure métallique) ce qui indique qu'il y a une démercuration spontanée. Toutefois nous avons pu obtenir les dérivés chloromercuriques cristallisés purs correspondant aux alcools 1e et 1f.

Nous avons démercuré les organomercuriques in situ par du borohydrure de sodium selon (191) et nous avons étudié les produits obtenus.

a) Pas de substitution sur le système allénique

En milieu aqueux les alcools 1a, 1b, 1c donnent des diols-1,3. Les résultats sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I

R_4	R_5	Alcool	composés obtenus	Rdt %
		$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{R}_4, \text{R}_5)$	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{R}_4, \text{R}_5)$	
H	H	<u>1a</u>	<u>5a</u>	52
CH_3	H	<u>1b</u>	<u>5b</u>	41
CH_3	CH_3	<u>1c</u>	<u>5c</u>	39

Les alcools 1a, 1b, 1c, qui ne sont pas substitués sur le système allénique sont récupérés inchangés en milieu méthanolique.

b) Substitution sur le carbone β

L'hydroxy ou la méthoxymercuration d'un alcool-2 butadiène-2, 3 ol-1 suivie de la démercuration par le borohydrure de sodium revient à une addition d'eau ou de méthanol sur la double liaison en α de la fonction alcool. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Traitement des alcools 1d $\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{R}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$

R_3	Alcool	Solvant	composés obtenus	Rdt %
			$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{R}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$	
C_2H_5	<u>1 d₂</u>	eau	<u>6 d₂</u>	49
nC_4H_9	<u>1 d₄</u>	eau	<u>6 d₄</u>	53
nC_4H_9	<u>1 d₄</u>	méthanol	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{R}_3}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$ <u>7 d₄</u>	47

2° - Action du sulfate mercurique en milieu aqueux

Nous avons essayé trois quantités de sulfate mercurique : 1/2, 1 et 2 moles de sulfate mercurique par mole d'alcool α -allénique 1. Avec deux moles de sulfate mercurique le rendement global baisse de façon sensible du fait de l'accroissement de la dégradation des produits organiques dans le milieu réactionnel. Avec 0,5 mole de sulfate mercurique l'alcool α -allénique 1 reste présent dans les produits obtenus, la composition des produits de transformation de l'alcool 1 n'étant pas modifiée. Nous avons donc utilisé le sel mercurique et l'alcool 1 en quantités stoechiométriques. Dans ces conditions opératoires, la démercuration est spontanée en raison de l'acidité du milieu (188, 189).

a) Pas de substitution sur le système allénique

Les trois alcools 1a, 1b, 1c sont transformés en cétones α éthyléniques. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

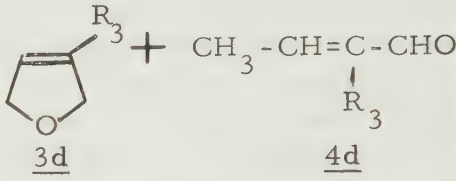
R_4	R_5	alcool	composés obtenus	Rdt %
		$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{R}_4, \text{R}_5)$	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{R}_4, \text{R}_5)$	
H	H	<u>1a</u>	<u>2a</u>	15
CH_3	H	<u>1b</u>	<u>2b</u>	55
CH_3	H	<u>1c</u>	<u>2c</u>	54

b) Substitution sur le carbone β

L'oxymercuration d'un alcoyl-2 butadiène-2, 3 ol-1 1d en milieu aqueux par le sulfate mercurique conduit à un mélange d'alcoyl-3 dihydro-2, 5 furanne 3d et d'alcoyl-2 butène-2 al 4d. L'alcoyl-3 dihydro-2, 5 furanne étant le produit nettement majoritaire.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU V

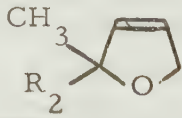
R_3	alcool	composés obtenus		Rdt %
	$\text{CH}_2=\underset{\text{R}_3}{\text{C}}=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$			
CH_3	<u>1 d</u> ₁	<u>3 d</u> ₁ 85 %	<u>4 d</u> ₁ 15 %	47
C_2H_5	<u>1 d</u> ₂	<u>3 d</u> ₂ 90 %*	<u>4 d</u> ₂ 9 %	51
nC_3H_7	<u>1 d</u> ₃	<u>3 d</u> ₃ 90 %*	<u>4 d</u> ₃ 9 %	54
nC_4H_9	<u>1 d</u> ₄	<u>3 d</u> ₄ 90 %*	<u>4 d</u> ₄ 9 %	56

* On trouve des traces de $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{R}_3)=\text{CH}_2$

c) Substitution sur le carbone δ

Les deux pentadiène-2,3ols-1 1e et 1f sous l'action du sulfate mercurique en milieu aqueux se transforment en alcoyl dihydro-2,5 furannes 3e et 3f. Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.

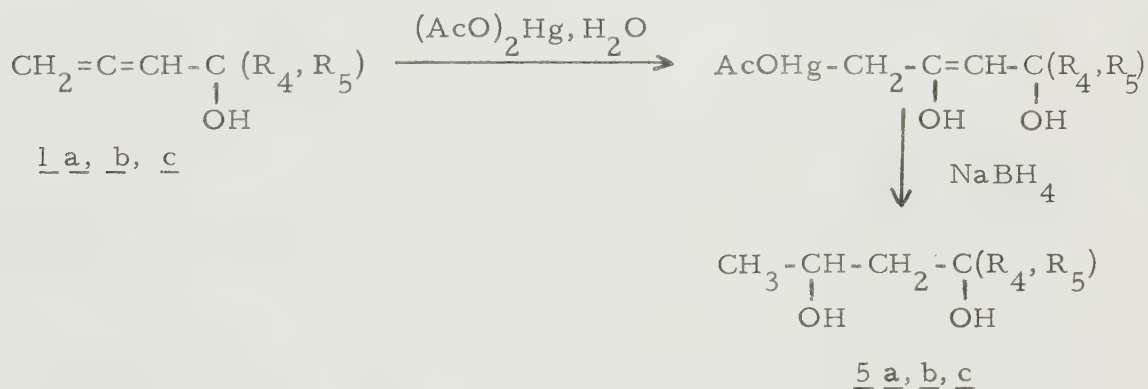
TABLEAU VI

R_2	alcool	composés obtenus	Rdt %
	$(\text{CH}_3, \text{R}_2)\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$		
H	<u>1e</u>	<u>3e</u>	35
CH_3	<u>1f</u>	<u>3f</u>	42

3° - Discussion des résultats

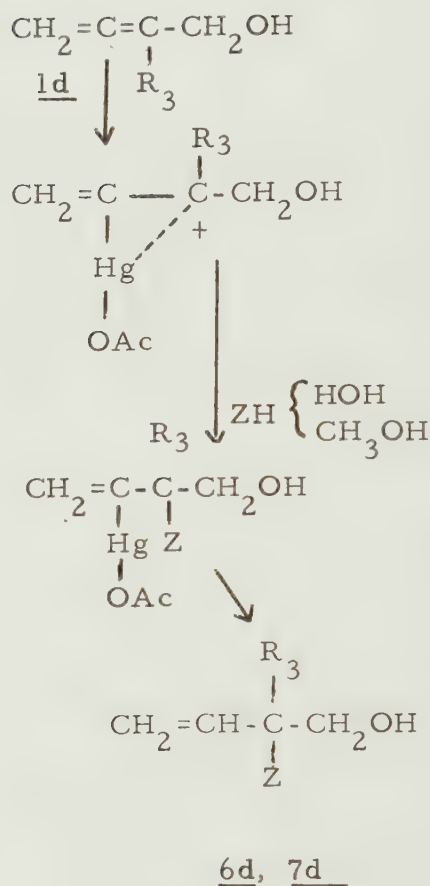
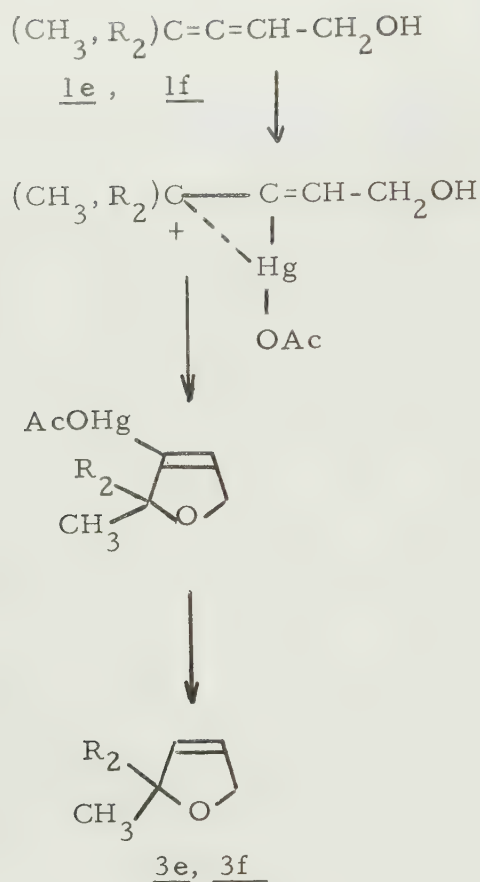
L'oxymercuration avec l'acétate mercurique montre clairement que la régiosélectivité de l'attaque de l'une ou l'autre double liaison dépend du degré et du site de la substitution du système allénique.

En l'absence de substituant alcoyle sur le système allénique (1a, 1b, 1c) le groupe acétoxymercurique se fixe sur le carbone δ , la charge positive se développant sur l'atome de carbone γ , ceci est en accord avec les mécanismes des additions électrophiles sur le propadiène-1,2 qui font intervenir un ion vinylique (154, 157). La cétone qui se forme par démercuration est réduite en alcool par le borohydrure de sodium :



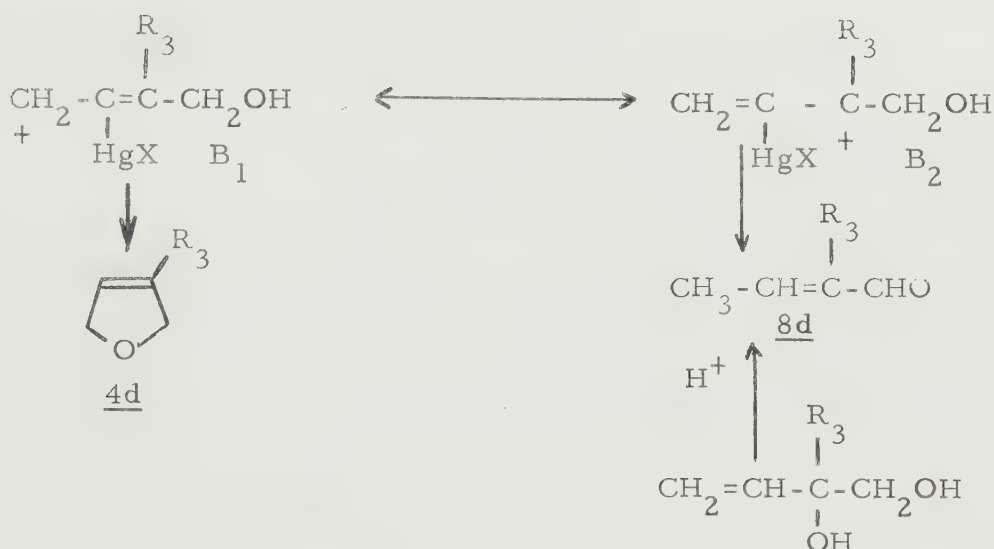
La fonction alcool désactive le système allénique, puisqu'en milieu méthanolique aucune réaction n'est observée, alors que le propadiène-1,2 subit une double addition (153).

En cas de substitution du système allénique, c'est la double liaison la plus substituée qui donne l'ion mercurinium A, qui doit présenter un caractère appréciable d'ion carbonium, le développement de la charge positive se faisant sur le carbone le plus substitué :



Avec le sulfate mercurique en milieu aqueux, dans le cas de la substitution en β , les résultats différents de ceux obtenus avec l'acétate mercurique impliquent l'intervention de l'ion allylique B puisqu'il se forme simultanément le dihydrofuranne 3d et l'aldéhyde 4d.

Le dihydrofuranne provient d'une addition nucléophile intramoléculaire. La formation de l'aldéhyde s'explique par la participation de la forme B_2 . En effet, en traitant les alcoyl-2 butène-3 diols-1,2 en milieu acide, il se forme les aldéhydes 4d (voir partie précédente p. 101).



La formation de l'aldéhyde ne peut pas être due à une isomérisation de l'alcool sous l'influence acide du milieu, car alors il se formerait une quantité à peu près égale de cétone éthylénique $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}(\text{R}_3) = \text{CH}_2$

Avec les alcools substitués en δ les ions mercuriniums A ou allyliques B doivent donner le même dihydrofuranne, ce qui ne permet pas de trancher entre les deux intermédiaires.

Avec les alcools non substitués sur le système allénique et le sulfate mercurique, les cétones éthyléniques proviennent vraisemblablement non pas d'une oxymercuration mais d'une isomérisation sous l'influence des protons du milieu, car les résultats sont presque identiques à ceux que nous avons obtenus en milieu acide sulfurique dilué.

En effet, en milieu aqueux neutre le sulfate mercurique subit une importante hydrolyse il se forme de l'oxyde mercurique HgO jaune et le milieu devient acide du fait de la libération de l'acide sulfurique le pH de la solution est alors voisin de 0,6. Nous avons traité les alcools 1b et 1c par une solution d'acide sulfurique de pH $\simeq$ 0,6 dans les mêmes conditions qu'avec le sulfate mercurique. Nous obtenons les cétones α -éthyléniques 2b et 2c avec un rendement voisin de 50%.

Les produits obtenus lors de l'oxymercuration des alcools α -alléniques 1 dépendent de la substitution du système allénique et de la nature du sel mercurique.

III - Partie expérimentale

1° - Action de l'acétate mercurique :

Mode opératoire général selon (191)

Dans un erlen de 250 cm³ agité de façon magnétique nous plaçons 3,19 g ($\approx 10^{-2}$ mole) d'acétate mercurique, 10 cm³ de solvant (eau ou méthanol) et 10 cm³ de THF. Nous ajoutons ensuite 10^{-2} mole d'alcool allénique 1. Le milieu réactionnel devient limpide; l'agitation est maintenue à la température ambiante (1h). Nous ajoutons alors au milieu réactionnel 10 cm³ de soude 3N et 10 cm³ d'une solution de borohydrure de sodium 0,5 M dans de la soude 3N. La réduction de l'oxymercurique se produit, le mercure se rassemble et se dépose au fond de l'erlen. La phase aqueuse est saturée par du chlorure de sodium. La phase organique est décantée. La phase aqueuse est extraite à l'éther.

Dans ces conditions la réduction est incomplète en partant des alcools 1e et 1f; celle-ci doit être effectuée à chaud (reflux 6 h) pour être complète.

a) Addition d'eau

Butane diol-1,3 5a

Eb_{0,18} = 85°

Littérature (192)

Eb₁₅ = 110-111°

$n_D^{20} = 1,4410$

$n_D^{20} = 1,4405$

R. M. N. (CCl₄) (ppm) : δ 1,14 (3H) (CH₃) ; δ 1,65 (2H) (CH-CH₂) ;
 δ 3,60 (2H) (CH₂OH) ; δ 3,90 (1H) (CH) ;
 δ 5,10 (2H) (OH)

Pentane diol-2,4 5b

Eb_{0,8} = 83-85°

Littérature (193)

Eb₁₀ = 90-92°

$n_D^{22} = 1,4335$

$n_D^{20} = 1,4349$

R. M. N. (CCl₄) (ppm) : δ 1,17 (6H) (2 CH₃) ; δ 1,5 (2H) (CH₂)
 δ 4,0 (2H) (2 CH) ; δ 5,05 (2H) (2 OH)

Méthyl-2 pentane diol-3,4 5c
$$\text{Eb}_{0,15} = 86-88^\circ$$
$$\text{Eb}_{760} = 194-195^\circ$$

Littérature (194)

$$n_D^{20} = 1,4308$$
$$n^{17}_D = 1,4311$$

R. M. N. (CCl_4 (ppm)) : δ 1,25 (9H) (3 CH_3) ; δ 1,5 (2H) (CH_2)
 δ 4,05 (1H) (CH) ; δ 4,9 (2H) (2 OH)

Ethyl-2 butène-3 diol-1,2 6d₂

$$\text{Eb}_1 = 100-103^\circ, \quad n_D^{19} = 1,4648$$

Analyse :	$C_6H_{12}O_2$	Calc. % :	C	62,04	H	10,41
		Tr.		61,30		10,49

R. M. N. (CCl_4) (ppm) : δ 0, 89 (3H) (CH_3); δ 1, 48 (2H) ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$);
 δ 3, 44 (2H) (CH_2OH); δ 5-6 (3H) ($\text{CH}_2=\text{CH}$);
 δ 4 (2H) (OH).

Butyl-2 butène-3 diol-1,2 6 d₄

$$\text{Eb}_1 = 105-108^\circ, \quad n_D^{21} = 1,462$$

Analyse :	$C_8H_{16}O_2$	Calc. % :	C 66,63	H 11,18
		Tr. :	66,17	11,12

R, M, N. (C Cl₄) (ppm) : δ 0, 92 (3H) (CH₃) ; δ 1, 4 (6H) ((CH₂)₃ CH₃) ; δ 3, 40 (2H) (CH₂OH) ; δ 5 · 6 (3H) (CH₂=CH) ; δ 3, 80 (2H) (OH).

b). Addition de méthanol

Butyl-2 méthoxy-2 butène-3 ol-1 7 d 4

$$\text{Eb}_{28} = 107^\circ, \quad n_D^{23} = 1,4500$$

Analyse :	$C_9H_8O_2$	Calc. % :	C 68,31	H 11,47
		Tr. :	67,73	11,29

R. M. N. (CCl_4) (ppm) : δ 0, 92 (3H) (CH_3) ; δ 1, 4 (6H) ($(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ;
 δ 3, 46 (2H) (CH_2OH) ; δ 3, 15 (3H) (OCH_3) ; δ 5-6 (3H) ($\text{CH}_2=\text{CH}$) ; δ 2, 6 (1H) (OH).

Méthoxy-4 pentène-2 ol-1 cis 7e

Nous l'avons décrit dans le premier chapitre (p. 39)

c) Cyclisation intramoléculaire

Les dihydrofurannes 3e et 3f ont été décrits précédemment (p.110)

d) Composés organomercuriques.

Nous n'avons pu obtenir que les dérivés chloromercuriques correspondant aux alcools 1e et 1f.

Mode opératoire

Nous traitons le milieu réactionnel avant l'addition du borohydrure de sodium par 30 cm³ d'eau saturée de chlorure de sodium. Nous remplaçons ainsi le groupe acétate lié au mercure par un groupe chloro. Nous ajoutons 40 cm³ de THF, puis la phase organique est décantée et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le THF est éliminé sous vide, un solide blanc se dépose, c'est le dérivé chloromercurique.

Chloromercuri -3 méthyl-2 dihydro-2,5 furanne

R. M. N. (CDCl_3) (ppm): δ 1, 3 (3H) (CH_3); δ 4, 72 (2H) (CH_2);
 δ 5, 0 (1H) (CHCH_2); δ 6, 0 (1H) ($\text{CH}=\text{C}$)

Chloromercuri-3 diméthyl-2,2 dihydro-2,5 furanne

R. M. N. (CDCl_3) (ppm) : δ 1, 37 (6H) (2 CH_3); δ 4, 75 (2H) (CH_2)
 δ 6, 13 (1H) (CH)

2°- Action du sulfate mercurique

Mode opératoire

A une suspension de 0,1 mole de sulfate mercurique dans 600 cm³ d'eau, on ajoute 0,1 mole d'alcool allénique 1. On chauffe à reflux, sous agitation durant 1h30 et on entraîne à la vapeur. La phase organique entraînée est séparée, la phase aqueuse saturée avec du chlorure de sodium est extraite à l'éther. Les phases organiques réunies sont séchées. Après élimination de l'éther le résidu est analysé par CPV, puis distillé.

Les cétones α -éthyléniques 2a, 2b, 2c, les aldéhydes α -éthyléniques 4 d₁₋₄ ont été décrits précédemment (p. 109) .

Méthyl-3 dihydro-2, 5 furanne 4 d₁

$$Eb_{760} = 82^\circ, \quad n_D^{20} = 1,4451$$

Spectre de masse : (m/e) = 84 M⁺ ; 69 (100%) ; 43 (76%) ; 41 (99%) ; 39 (90%) ; 29 (39%) ; 27 (55%)

Ces données sont en accord avec celles publiées par (185).

Ethyl-3 dihydro-2, 5 furanne 3 d₂

$$Eb_{760} = 108^\circ, \quad n_D^{20} = 1,4455$$

Analyse :	C ₆ H ₁₀ O	Calc. % :	C	73,43	H	10,27
		Tr.	:	73,59		10,49

Spectre de masse : (m/e) = 98 M⁺ (80%) ; 83 (64%) ; 69 (100%) ; 55 (88%) ; 41 (92%) ; 39 (76%) ; 29 (66%) ; 27 (57%) .

Propyl-3 dihydro-2, 5 furanne 3 d₃

$$Eb_{27} = 48^\circ, \quad n_D^{20} = 1,4465$$

Analyse :	C ₇ H ₁₂ O	Calc. % :	C	74,95	H	10,78
		Tr.	:	74,85		10,85

Butyl-3 dihydro-2, 5 furanne 3 d₄

$$Eb_{37} = 83^\circ, \quad n_D^{20} = 1,450$$

Analyse :	C ₈ H ₁₄ O	Calc. % :	C	76,14	H	11,18
		Tr.	:	76,43		11,27

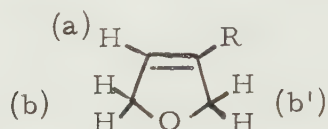
Spectre de masse : (m/e) = 126 M⁺ ; 97 (55%) ; 69 (100%) ; 55 (99%) ; 41 (71%) ; 39 (57%) ; 27 (54%) .

Dans tous les spectres de masse des alcoyl dihydro-2, 5 furannes le pic de base (100%) est à 69. Ce qui correspond à la perte du groupe alcoyle, le cycle furannique étant intact. Pour le diméthyl -2, 2 dihydro-2, 5 furanne le pic de base est à 83 , il y a eu perte d'un seul méthyl.

Les spectres de R. M. N. de ces dihydrofurannes 3d sont donnés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Spectre de RMN des dihydrofurannes 3d



R	a *	b, b' *	c	e	d
<u>3 d</u> ₁ d CH ₃	5, 47	4, 53			1, 75
<u>3 d</u> ₂ d c CH ₃ -CH ₂	5, 47	4, 48	2, 02		1, 07
<u>3 d</u> ₃ d e c CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	5, 48	4, 56	2, 10	1, 40	0, 95
<u>3 d</u> ₄ d e c CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂	5, 47	4, 55	2, 10	1, 40	0, 93

* La valeur donnée correspond au centre d'un multiplet large de 10 cps à la base pour a et de 20 cps env. pour b et b'. En accord avec celle publiée (195) pour le spectre du phényl-3 dihydro-2, 5 furanne.

Les spectres sont effectués en solution dans CD Cl₃.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail nous avons utilisé la transposition propargyl-allénylique pour préparer des alcools α ou β -acétyléniques et α -alléniques.

La substitution d'un acétylénique α -substitué par un groupe tétrahydropyranyl-2'oxy ou méthoxy par un ion hydrure induit une transposition propargyl-allénylique totale. Lorsque le groupe partant est le groupe méthoxy, il y a dans certains cas la réduction de la triple liaison en double liaison. Cette réduction qui est stéréospécifique *cis* intervient comme une réaction concurrentielle de la transposition en composé allénique.

La substitution nucléophile de l'atome de chlore de chlorures propargyliques par le groupe alcoyle d'un organomagnésien ne provoque généralement qu'une transposition partielle. Celle-ci dépend du substrat, de l'organomagnésien et du milieu.

L'action de bromures α -acétyléniques $R-C\equiv C-CH_2-Br$ sur le benzaldéhyde en présence de zinc conduit à un mélange d'alcools alléniques et acétyléniques dont la composition ne permet pas d'établir de corrélation avec l'encombrement stérique et l'effet inductif du substituant vraisemblablement à cause d'une dualité de mécanisme avec retournement ou rétention de structure aux divers stades de la réaction.

Les alcools α -alléniques diversement substitués sur le système allénique ou sur la fonction alcool ainsi préparés sont étudiés dans des réactions d'isomérisation en milieu acide et d'oxymercuration.

En milieu acide ils se transforment en cétones α -éthyléniques, aldéhydes α -éthyléniques ou dihydro-2, 5 furannes suivant la substitution du composé allénique et l'acidité du milieu. La nature des produits obtenus dépend de la fonction d'acidité H_o de Hammett.

L'orientation de l'addition d'eau ou de méthanol catalysée par les sels mercuriques sur l'une ou l'autre des doubles liaisons d'alcools α -alléniques dépend du degré et du site de substitution du système allénique et de la nature du sel mercurique.

Ces réactions nous ont permis de synthétiser de façon commode des dihydro-2, 5 furannes diversement substitués et des alcoyl-2 butène-3 diols-1, 2.

DONNEES TECHNIQUES

Les spectres ont été enregistrés :

- pour la R M N sur un appareil VARIAN A 60 avec le TMS comme référence interne. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm, les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été réalisés dans le service de Monsieur le Professeur DELMAU.
- pour l'infrarouge sur un appareil PERKIN-ELMER 221 .
- pour la spectrométrie de masse, les spectres ont été enregistrés en basse résolution (1500) en utilisant une énergie d'ionisation de 70 eV sur un appareil VARIAN Mat CH5 .
- Les points de fusion non corrigés ont été déterminés sur un microscope à platine chauffante KOFLER .
- Les indices de réfraction ont été mesurés sur un réfractomètre O. P. L.
- Les dosages ou purifications par CPV ont été effectués sur un appareil aérogaph autoprep 700, colonne 6,60 m de long, 10 mm de diamètre, support chromosorb W 45/60 imprégné à 20% SE 30 aux conditions précisées dans le texte. Le gaz vecteur est l'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J. M. CONIA ,
Bull. Soc. chim. , 1955, p. 1449 .
- 2 - V. D. STEEN, H. J. J. PABON et D. A. DORP,
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1963, 82, 1015.
- 3 - L. I. ZAKHARKIM, V. I. STANKO et V. A. BRATTSEV ,
Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. , 1964, p. 931, C. A. , 1964,
61 , 5501c .
- 4 - M. YVON ,
C. R. Acad. Sci. , 1925, 180, 748.
- 5 - M. TOHAO YIN LAI ,
Bull. Soc. chim. , 1933, p. 682.
- 6 - M. GREDY ,
Ann. Chim. , 1935, p. 4 .
- 7 - G. SMETS ,
Acad. Roy. Bel. Class. Sci. Mem , 1947, 21. 3
- 8 - M. S. NEWMAN et J. H. WOTIZ ,
J. amer. chem. Soc. , 1949, 71 , 1292.
- 9 - K. EINST SCHULTE et W. ENGEHARDT ,
Arch. Pharm. , 1954, 287 , 495.
- 10 - S. S. NIGURA et B. C. L. WEE DON ,
J. chem. Soc. , 1966, p. 4049.
- 11 - V. E. SIBIRTSEVA et V. N. BELOV ,
C. A. , 1962, 57 , 16388i .
- 12 - M. de GAUDEMARAIS et P. ARNAUD ,
Bull. Soc. chim. , 1962, p. 315
- 13 - MINORU OHNO et AKIKAZU HATANAKA ,
Bull. Inst. Chem. Res. , 1962, 40 , 322
- 14 - M. DUCHON D'ENGENIERES , M. MIOQUES et J. A. GAUTIER ,
Bull. Soc. chim. , 1964, p. 2477 .
- 15 - S. GELIN, D. PIGASSE et M. ALBRAND,
Bull. Soc. chim. , 1969, p. 4513.
- 16 - G. DUPONT, R. DULOU et G. LEFEBVRE ,
Bull. Soc. chim. , 1954, p. 816.
- 17 - J. COLONGE et G. DESCOTES ,
Bull. Soc. chim. , 1959, p. 815

- 18 - A. A. KRAEVISKI et coll. ,
Zh. obshch. Kim. , 1962, 32, 138.
Zh. obshch. Kim. , 1963, 33, 1831.
Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R. , 1961, p. 1083.
Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R. , 1962, p. 1349.
- 19 - A. L. HEUNE et K. W. GREENLEE ,
J. amer. chem. Soc. , 1945, 67, 484.
- 20 - C. L. LEESE et R. A. RAPHAEL ,
J. chem. Soc. , 1950, p. 2728 .
- 21 - L. S. HAYNES et E. R. H. JONES ,
J. chem. Soc. , 1946, p. 954.
- 22 - M. GAUDEMAR ,
C. R. Acad. Sci. , 1951, 233, 64.
- 23 - M. GAUDEMAR ,
Ann. Chim. , 1956, p. 161.
- 24 - C. PREVOST, M. GAUDEMAR et J. HONIGBERG ,
C. R. Acad. Sci. , 1950, 230, 1186.
- 25 - C. PREVOST, M. GAUDEMAR et M. ANDRAC ,
C. R. Acad. Sci. , 1957, 245 , 2054.
- 26 - D. PLOUIN, R. GLENAT et R. HEILMANN ,
Ann. Chim. , 1967, p. 191.
- 27 - C. PREVOST, M. GAUDEMAR, F. BARDONNE-GAUDEMAR ,
et M. ANDRAC ,
Bull. Soc. chim. , 1959, p. 679.
- 28 - A. D. PETROV et E. P. KAPLAN ,
Zh. obshch. Kim. , 1955, 27, 1323, C. A. , 1956, 50, 4825 b .
- 29 - M. ANDRAC ,
Thèse Paris 1964.
- 30 - M. GAUDEMAR ,
Bull. Soc. chim. , 1963, p. 1475.
- 31 - C. PREVOST et M. GAUDEMAR ,
C. R. Acad. Sci. , 1964 , 239 , 282 .
- 32 - M. GAUDEMAR ,
C. R. Acad. Sci. , 1954, 239, 1303.
- 33 - P. LAUGER, M. PROST et R. CHARLIER ,
Helv. chim. Acta. , 1959, 42, 2379.
- 34 - E. R. H. JONES, J. H. WIHTMAN et M. C. WHITING ,
J. chem. Soc. , 1957, p. 4628.
- 35 - ZEILE et MEYER ,
Ber. , 1942, 75, 356.

- 36 - H. B. HENBEST, E. R. H. JONES et I. M. S. WELLS ,
J. chem. Soc. , 1950, p. 2696.
- 37 - E. M. F. FOWLER et H. B. HENBEST,
J. chem. Soc. , 1950, p. 3642.
- 38 - H. B. HENBEST, E. R. H. JONES et I. M. S. WELLS ,
J. chem. Soc. , 1950, p. 3646.
- 39 - ROCHE PRODUCT. Ldt . ,
Brit. 617.482, Feb. 7, 1949, C.A., 1949, 43, 5798 b .
- 40 - R. GOLSE et LE VAN THOI ,
C. R. Acad. Sci. , 1950, 230 , 210
- 41 - W. D. CELMER et I. A. SOLOMONS ,
J. am. chem. Soc. , 1953, 75 , 3430
- 42 - H. GUTMAN, O. ISLER, G. RYSER, P. ZELLER et
B. PELLMONT ,
Helv. chim. Acta, 1959, 41 , 719.
- 43 - L. CROMBIE et A. G. JACKLIN ,
J. chem. Soc. , 1957, p. 1622.
- 44 - A. A. PETROV, Y. I. PORFIR' EVA et G. I. SEMENOV ,
Zh. obshch. Khim. , 1957, 27, 1175 , C. A., 1958, 52, 3661;
- 45 - E. DEMOLE et M. WINTER ,
Helv. chim. Acta. , 1962, 45, 1256.
- 46 - ITIRO YOSIOKA, HIROSHI HIKINO et YASUKO SASAKI,
Bull. chem. Soc. Jap. , 1960, 11 , 957.
- 47 - M. GAUDEMAR et S. TRAVERS ,
C. R. Acad. Sci. , 1966, 262, 39.
- 48 - M. GAUDEMAR ,
Bull. Soc. chim. , 1962, p. 974.
- 49 - M. GAUDEMAR et J. L. MOREAU ,
Bull. Soc. chim. , 1968, p. 5037.
- 50 - J. L. MOREAU et M. GAUDEMAR ,
Bull. Soc. chim. , 1970, p. 2177 et 2180.
- 51 - S. HOFF, L. BRANDSMA et J. F. ARENS ,
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1968, 87, 1179.
- 52 - F. BARDONNE GAUDEMAR ,
C. R. Acad. Sci. , 1957, 245, 324
- 53 - M. BERTRAND et J. LE GRAS ,
C. R. Acad. Sci. , 1962, 255, 1305.
- 54 - S. W. RUSSEL et B. C. L. WEEDON ,
Chem. Comn . , 1969, p. 85.

- 55 - M. BERTRAND et J. LE GRAS ,
Bull. Soc. chim. , 1962, p. 2136.
- 56 - M. BERTRAND et R. MAURIN ,
C. R. Acad. Sci. , 1965, 260, 6122.
- 57 - M. BERTRAND et R. MAURIN ,
Bull. Soc. chim. , 1967, p. 2779.
- 58 - W.H. CAROTHERS et G.J. BERCHET ,
U. S. 2. 073, 363, Mar. 9. C.A., 1937, 31, 3503₈
- 59 - J. C. TRAYNARD,
Thèse Marseille 1961.
- 60 - N. LUMBROSO BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSHY ,
Bull. Soc. chim. , 1967, p. 189.
- 61 - V.A. KORMER et A.A. PETROV ,
Zh. obshch. Kim. , 1960, 30, 3890, C.A. , 1961, 55 , p. 2338₁.
- 62 - P. D. LANDOR, S. R. LANDOR et E. S. PEPPER ,
J. chem. Soc. , 1967, p. 186.
- 63 - J. S. COWIE, P. D. LANDOR et S. R. LANDOR ,
Chem. Comn. , 1969, p. 541.
- 64 - W. J. BAILEY et C. R. PFEIFER ,
J. org. Chem. , 1955, 20, 1337 .
- 65 - M. GAUDEMAR et P. PERRIOT ,
C. R. Acad. Sci. , 1967, 264, 1492.
- 66 - G. F. HENNION, J. J. SHEEHAN et D. E. MALONEY ,
J. am. chem. Soc. , 1950, 72 , 3542.
- 67 - G. F. HENNION et A. P. BOISELLE ,
J. org. Chem. , 1961, 26 , 726.
- 68 - E. D. BERGMAN et A. D. HENMAN ,
J. amer. chem. Soc. , 1951, 73, 4013.
- 69 - C. D. HURD et W. D. Mc. PHEE ,
J. amer. chem. Soc. , 1949, 71 , 398.
- 70 - G. F. HENNION et B. A. FLECK ,
J. amer. chem. Soc. , 1955, 77, 3253.
- 71 - F. MOULIN ,
Helv. chim. Acta. , 1951, 39 , 2416.
- 72 - S. R. LANDOR, A. N. PATEL, P. F. WHITER et P. M. GREAVES ,
J. chem. Soc. , 1959, p. 1223.
- 73 - T. L. JACOBS, W. L. PETTY et E. G. TEACH ,
J. amer. chem. Soc. , 1960, 82 , 4094.

- 74 - M. VERNY et R. VESSIERE ,
Bull. Soc. chim. , 1967, p. 2210.
- 75 - Y. R. BATHIA, P. D. LANDOR et S. R. LANDOR ,
J. chem. Soc. , 1959, p. 29.
- 76 - T. L. JACOBS et W. L. PETTY ,
J. org. Chem. , 1963, 28 , 1360.
- 77 - C. C. LEZNOFF et F. SONDERHERMER ,
J. amer. chem. Soc. , 1968, 90 , 731.
- 78 - D. C. ROWLANDS ,
U. S. 2.703,333 , Mor . l. 1955.
- 79 - A. P. BOISELLE et N. A. MEINHART ,
J. org. Chem. , 1962, 27 , 1828.
- 80 - R. E. A. DEAR et E. E. GILBERT ,
J. org. Chem. , 1968, 33, 819.
- 81 - H. E. SIMMONS et D. W. WILLY ,
J. amer. chem. Soc. , 1960, 82 , 2288.
- 82 - C. S. L. BAKER, P. D. LANDOR, S. R. LANDOR et A. N. PATEL ,
J. chem. Soc. , 1965, p. 4348 .
- 83 - V. J. SHINER, J et J. S. HUMPHREY ,
J. amer. chem. Soc. , 1967, 89 , 622 .
- 84 - J. H. WOTIZ et E. S. HUDAK ,
J. org. Chem. , 1954, 19 , 1580.
- 85 - P. N. GREAVES, S. R. LANDOR et D. R. J. LAUS ,
Chem. Comn. , 1965, p. 321.
- 86 - P. RONA et P. CRABLE ,
J. amer. chem. Soc. , 1968, 90 , 4733.
J. amer. chem. Soc. , 1969, 91 , 3289.
- 87 - J. H. WOTIZ ,
J. amer. chem. Soc. , 1951, 73 , 693.
- 88 - M. S. NEWMAN, W. S. FONES et W. T. BOOTH ,
J. amer. chem. Soc. , 1945, 67 , 1033.
- 89 - G. ZWEIFEL, A. HORNY et J. T. SNOW ,
J. amer. chem. Soc. , 1970, 92, 1427.
- 90 - G. M. MKRYAN, S. M. GASPARYAN, E. A. AVETISYAN et
S. M. N. DZHOYAN ,
Arm. Kim. Zh. , 1968, 21 , 124.
C. A., 1968, 69, 66 803.
- 91 - R. MONET, L. GOUIN et J. COUSSEAU ,
C. R. Acad. Sci. , 1970, 270 , 1315.

- 92 - J. GORE et M. L. ROUMESTANT ,
Tetrahedron Letters, 1970, p. 1303.
- 93 - T. L. JACOBS et R. D. WILSON ,
J. amer. chem. Soc. , 1964, 86 , 2240 .
- 94 - T. L. JACOBS, E. C. TEACH et D. WEISS ,
J. amer. chem. Soc. , 1955, 77 , 6254.
- 95 - O. R. SAMMAL, C. A. HOLLINGS WORTH et J. H. WOTIZ ,
J. amer. chem. Soc. , 1953, 75, 4856.
- 96 - G. F. HENNION et J. J. SHEEDAN ,
J. amer. chem. Soc. , 1949, 71 , 1964
- 97 - W. T. BORDEN et E. J. COREY ,
Tetrahedron Letters, 1969, p. 313.
- 98 - J. ATTEMBURROW ,
J. chem. Soc. , 1952, p. 1094.
- 99 - R. ROYER et P. DEMERSEMAN ,
Bull. Soc. chim. , 1968, p. 2633.
- 100 - P. P. MONTYN, L. BRANDSMA et J. F. ARENS ,
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1969, 86 , 129.
- 101 - P. PERRIOT et M. GAUDEMAR ,
Bull. Soc. chim. , 1968, p. 3289.
- 102 - P. P. MONTYN, J. H. Van BOOM, L. BRANDSMA et J. F. ARENS,
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1969, 86 , 115.
- 103 - E. MICHEL et C. TROYANOWSKY ,
C. R. Acad. Sci. , 1964, 258, 3048, 1966 262 , 1705.
- 104 - M. GAUDEMAR ,
C. R. Acad. Sci. , 1967, 264 , 17 .
- 105 - V. M. VLASOV, A. A. VASIL'EVA et E. F. SEMENOVA ,
Zh. Org. Kim. , 1966, 2 , 595 CA, 1966, 65, 8744 h
- 106 - ABSUAKI ARAI et IWA ICHIKIZAKI ,
Bull. chem. Soc. Jap. , 1961, 34, 1571.
- 107 - J. H. WOTIZ, C. A. HOLLINGS WORTH et R. E. DESSY,
J. org. Chem. , 1955, 20, 1545.
- 108 - L. BRANDSMA et J. F. ARENS ,
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1967, 86 , 734.
- 109 - A. I. ZAKHAROVA ,
Zh. obshch. Kim. , 1947, 17 , 1222 .
Zh. obshch. Kim. , 1949, 19 , 1297.
- 110 - A. I. ZAKHAROVA et R. A. SAPOZHNIKORA ,
Zh. obshch. Kim. , 1952, 22 , 1804.

- 111 - F. SERRATOSA ,
Tetrahedron Letters, 1964, p. 895.
- 112 - C. PREVOST ,
Bull. Soc. chim. , 1958 , p. 16 .
- 113 - L. MIGINIAC ,
C. R. Acad. Sci. , 1958, 247 , 2156.
- 114 - W. J. GENSLER, A. P. MAHADE VAN et J. CASELLA Jr. ,
J. amer. chem. Soc. , 1956, 78 , 163.
- 115 - Y. PASTERNAK ,
C. R. Acad. Sci. , 1962, 255 , 3429 .
- 116a - J. P. BIANCHINI et J. C. TRAYNARD ,
C. R. Acad. Sci. , 1968, 266 , 214.
- 116b - J. P. BIANCHINI, C. ARNAUD et J. L. SARRAILH ,
C. R. Acad. Sci. , 1968, 267 , 1144.
- 117 - W. J. GENSLER et A. P. MAHADEVAN ,
J. amer. chem. Soc. , 1955, 77 , 3016.
- 118 - S. S. NIGUN et B. C. L. WEEDON ,
J. chem. Soc. , 1957, p. 3868.
- 119 - S. GELIN, R. GELIN et M. ALBRAND ,
C. R. Acad. Sci. , 1967, 264 , 1183
- 120 - T. L. JACOBS et P. PREMPREE ,
J. amer. chem. Soc. , 1967 , 89 , 6177
- 121 - J. E. LEFFLER et E. GRUNDWAL ,
Rates and Equilibria of Organic Reactions, J. WILEY and
Sons, NEW-YORK et LONDRES 1963, p. 222 et 228.
- 122 - E. C. ASHBY et M. B. SMITH ,
J. amer. chem. Soc. , 1964, 86 , 4363.
- 123 - F. W. WALKER et E. C. ASHBY ,
J. amer. chem. Soc. , 1969, 91 , 3845.
- 124 - S. CZERNECKI , G. GEORGOULIS, B. GROSS et C. PREVOST
Bull. Soc. chim. , 1969, p. 3715.
- 125 - G. G. SWAIN et H. B. BOYLES ,
J. amer. chem. Soc. , 1951, 73 , 870.
- 126 - M. ANTEUNIS ,
J. org. Chem. , 1961, 26 , 4214.
- 127 - E. C. ASHBY, R. B. DUKE et H. M. NEUMANN ,
J. amer. chem. Soc. , 1967, 89 , 1964.
- 128 - M. ANDRAC et C. PREVOST ,
Bull. Soc. chim. , 1964, p. 2288.

- 129 - A. BRISSET, S. C. ZERNECKI et C. GEORGOULIS ,
C. R. Acad. Sci. , 1971, 212 , 115.
- 130 - W. J. BAILEY et E. FUJIWARA ,
J. amer. chem. Soc. , 1955, 77, 165.
- 131 - R. A. RAPHAEL et F. SONDERHERMER ,
J. chem. Soc. , 1950, p. 2100.
- 132 - M. S. KHARASH et O. REINUTH ,
Grignard Reactions of non Metallic Substances, Prentice-
Hall, NEW-YORK, 1954, p. 92-95.
- 133 - G. F. HENNION et E. P. BELL ,
J. amer. chem. Soc. , 1943, 65, 1847.
- 134 - J. PANSARD et M. GAUDEMAR ,
Bull. Soc. chim. , 1968, p. 3332.
- 135 - E. FAVRE et M. GAUDEMAR ,
Bull. Soc. chim. , 1968, p. 3724.
- 136 - J. H. WOTIZ ,
Chemistry of acetylenes, Propargylic Rearrangements
ed. E. VIEHE , NEW-YORK, 1969, p. 398.
- 137 - S. REFORMATSKY ,
Ber. , 1887, 20 , 1270.
- 138 - M. ANDRAC, F. GAUDEMAR, M. GAUDEMAR, B. GROSS,
L. MIGINIAC, F. MIGINIAC et C. PREVOST ,
Bull. Soc. chim. , 1963, p. 1385.
- 139 - GIELEN ,
Thèse, Université Libre de Bruxelles 1963.
- 140 - M. KAULA, M. L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ ,
C. R. Acad. Sci. , 1969, 269, 342.
- 141 - D. GUILLERM-DRON , M. L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ ,
C. R. Acad. Sci. , 1971, 272, 486.
- 142 - H. FELKIN et G. ROUSSE ,
Tetrahedron Letters, 1965, p. 4153.
- 143 - J. H. WOTIZ ,
J. amer. chem. Soc. , 1951, 73, 1639.
- 144 - J. H. WOTIZ et R. J. PALCHAK ,
J. amer. chim. Soc. , 1951, 73 , 1971
- 145 - J. H. WOTIZ, J. S. MATTHEWS et J. A. LIEB ,
J. amer. chem. Soc. , 1951, 73, 5503

- 146 - R. M. LAGIDZE, N. R. LOLADZE, N. K. IREMADZE ,
L. P. CHIGOGIDZE et A. I. DVALISH VILI,
Soobshcheniya Akad. Nauk. Gruzin S. S. S. R., 1959, 23 , 71
C. A., 1960, 54 , 8761_b .
- 147 - R. COUFFIGNAL, M. GAUDEMAR et P. PERRIOT ,
Bull. Soc. chim. , 1967, p. 3309.
- 148 - A. ARCIS,
Thèse LYON, 1966.
- 149 - M. ANDRAC ,
Ann. Chim. , 1964, 9 , 306.
- 150 - L. HENRY ,
Chem. Ber. , 1875, 8 , 398.
- 151 - G. GUILLERM et M. LEQAN ,
Communication orale à l'assemblée annuelle de la Société
Chimique de France, LYON, mai 1971.
- 152 - R. K. SHARMA, B. A. SHOULDERS et P. D. GARDNER ,
J. org. Chem. , 1967, 32 , 241.
- 153 - W. L. WATERS et E. F. KIEFER ,
J. amer. chem. Soc. , 1967, 89, 6261.
- 154 - T. L. JACOBS et R. N. JOHNSON ,
J. amer. chem. Soc. , 1960, 82 , 6397.
- 155 - W. L. WATERS, W. S. LINN et M. C. CASERIO ,
J. amer. chem. Soc. , 1968, 90, 6741.
- 156 - W. R. MOORE et R. C. BERTELSON ,
J. org. Chem. , 1961 , 27 , 4182.
- 157 - K. GRIESBAUM, W. NAEGELE et G. G. WANLES ,
J. amer. chem. Soc. , 1965, 87, 3151
- 158 - G. GUSTAVON et N. DEMJANOFF,
J. prakt. Chem. , 1888, 88 , 201.
- 159 - M. BOUIS,
Ann. Chim. , 1928, 9 , 402.
- 160 - W. M. CAROTHERS et G. J. BERCHET ,
J. amer. chem. Soc. , 1933, 55, 1628.
- 161 - P. E. PETERSON et J. E. DUDDEY ,
J. amer. chem. Soc. , 1963, 85 , 2865.
- 162 - M. B. GREEN et W. J. HICKIN BOTTOM ,
J. chem. Soc. , 1957, p. 3270.

- 163 - R.H. DEWOLFE et W.G. YOUND ,
Réactions allyliques dans "The chemistry of alkenes ".
Ed. S. PATAI, Intersciences Publishers, London,
New-York, John WILEY and Sons, 1964, p. 710.
- 164 - R. PAUL et H. NORMANT ,
Bull. Soc. chim. , 1944, p. 365 .
- 165 - J. COLONGE et A. LAGIER ,
Bull. Soc. chim. , 1949, p. 17
- 166 - B. CHARAVEL et J. METZGER ,
Bull. Soc. chim. , 1968, p. 4865.
- 167 - C.H. ROCHESTER ,
Acidity functions, Academic Press, London et New-York,
ed. par A. T. BLOMQUIST, p. 159 et 162.
- 168 - E.M. ARNETT ,
dans Progress in physical organic chemistry, Vol. 1,
p. 325, 1963, Intersciences Publishers, New-York.
- 169 - J. COLONGE et L. CUMET ,
Bull. Soc. chim. , 1947, p. 838.
- 170 - G. MORGAM et C. F. GRIFFITH ,
J. chem. Soc. , 1237, p. 841.
- 171a - M. BERTRAND et J. LE GRAS ,
C. R. Acad. Sci. , 1965, 261, 762.
- 171b- M. BERTRAND et C. ROUVIER ,
Bull. Soc. chim. , 1968, p. 2537 et 2926.
- 172 - N. V. de BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHH PPIJ ,
Fr. 788, 921 oct. 19, 1935, C. A. , 1930, 30, 1806.
- 173 - BADISCHE ANILIEN et SODA-FABRIK A. G. ,
GER. 1.204.648 nov. 11, 1965 , Appl. June 6, 1964.
C. A. , 1966, 64 , 1965a.
- 174 - R.I. HOAGLIN et D.H. HIRSH ,
J. amer. chem. Soc. , 1949, 71 , 3468.
- 175 - E. E. ROYOLS et K. C. BRANNOCK ,
J. amer. chem. Soc. , 1954, 76, 1180.
- 176 - L.M. JACKMAN et R.H. WILEY ,
J. chem. Soc. , 1960, p. 2886.
- 177 - N.A. MILAS, E. SAKAL, J. T. PLATT, J. T. RIVERS,
J.K. GLADDING, F.X. GROSSI, Z. WEISS, M. A. CAMPBELL
et H. F. WRIGHT,
J. amer. chem. Soc. , 1948, 70, 1597.

- 178 - H. J. SHINE ,
J. org. Chem. , 1959, 24, 1790.
- 179 - G. MARTIN ,
C. R. Acad. Sci. , 1957, 245, 1933.
- 180 - J. C. COMBRET ,
C. R. Acad. Sci. , 1964, 259, 1476.
- 181 - M. MARTIN et G. MARTIN ,
C. R. Acad. Sci. , 1159, 249, 884.
- 182 - E. A. BRAUDE et E. A. EVANS ,
J. chem. Soc. , 1956, p. 3238.
- 183 - TATSUYA SHOMO et RYOCHIEI ODA ,
Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ. , 1455, 33, 58
C. A., 1956, 50, 14681_f.
- 184 - OU KIUN-HOUO ,
Ann. Chim. , 1940, p. 175.
- 185 - M. A. GIANTURCO, P. FRIEDEL et V. FLANAGAN ,
Tetrahedron Letters, 1965, p. 1847
- 186 - J. COLONGE et P. GARNIER ,
Bull. Soc. chim. , 1948, p. 437.
- 187 - J. HALPERN et H. B. TINKER ,
J. amer. chem. Soc. , 1967, 89 , 6427.
- 188 - R. B. BACH ,
Tetrahedron Letters, 1968, p. 5841.
- 189 - R. B. BACH ,
J. amer. chem. Soc. , 1969, 91 , 1771.
- 190 - H. B. HENBEST et B. NICHOLLS ,
J. chem. Soc. , 1959, p. 227.
- 191 - H. C. BROWN et P. J. GEOGHEGAN Jr. ,
J. amer. chem. Soc. , 1967, 89, 1522
J. org. Chem. , 1970, 35, 1844.
- 192 - D. V. TISHCHENKO et A. CHURBAKOV ,
J. gen. Chem. , 1937, 7 , 663, C. A., 1937, 31, p. 5754_g
- 193 - C. S. MARVEL et G. E. DENOON ,
J. amer. chem. Soc. , 1938, 60, 1045.
- 194 - L. SCHEMERLING, B. S. FRIEDMAN et V. N. IPATIEFF ,
J. amer. chem. Soc. , 1940, 62, 2446.
- 195 - E. E. SCHWEIZER et J. B. LIEHR ,
J. org. Chem. , 1968, 33, 583.

- 196 - PARK et WRIGHT,
Canad. j. chem., 1957, 35, 1088.
- 197 - E. B. BATES, E. R. H. JONES et M. C. WHITING,
J. chem. Soc., 1954, p. 1854.
- 198 - O. RI GASSI et U. SCHWIETER ,
GER. offen., 2. 032. 906, 07 Jan. 1971, Swis Appl. 04 Jul.
1969, C. A., 1971, 74, 124717_n.
- 199 - HOCHSTEIN et BROWN,
J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 3484
- 200 - F. TODA et K. AKAGI ,
Tetrahedron, 1969, p. 3795.
- 201 - L. F. CHELPANOVA, V. A. KORMER et V. D. NEMIROVSKII,
Zhur. obshch. Kim., 1960, 30, 1476
C. A., 1961, 55, 1418_c.
- 202 - H. J. LUCAS, F. R. HEPNER et S. WINSTEIN,
J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 3102
- 203 - M. M. KREEVOY, G. STOKLER, R. A. KRETCHMER et
A. K. AHMED,
J. org. Chem., 1963, 28, 3184.
- 204 - K. ICHIKAWA, N. NISHIMURA et S. TAKAYAMA ,
J. org. Chem., 1965, 30, 1593.
- 205 - T. G. TAYLOR et A. W. BAKER ,
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2746.
- 206 - T. G. TAYLOR ,
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 244
- 207 - H. C. BROWN, S. H. KAWAKAMI et S. IKEGAMI ,
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 1525.
- 208 - P. CHAMBERLAIN et G. H. WHITLAN,
J. chem. Soc., (B) 1970, p. 1382.
- 209 - S. MOON et B. H. WAXMAN,
J. chem. Soc. (D), 1967, p. 1283.
- 210 - J. KLEIN et R. LEVENE ,
Tetrahedron Letters, 1969, p. 4833.
- 211 - R. JOHNSON et B. RICKBORN ,
J. org. Chem., 1969, 34, 2781.
- 212 - S. MOON, C. GANZ et B. H. WAXMAN,
Chem. Comm., 1969, p. 866.
- 213 - R. JOHNSON et B. RICKBORH ,
J. chem. Soc. (D), 1968, p. 1073.

- 214 - W.S. LINN , W.L. WATERS et M.C. CASERIO,
J. amer. chem. Soc. , 1970, 92 , 4018.
- 215 - F.D. GUMSTOME et R.P. IMGLIS ,
J. chem. Soc. (D), 1970 , p. 877
- 216 - J.M. COXON, M.P. HARTSHORN et A.S. LEWIS ,
Tetrahedron Letters, 1969, p. 3521 .
- 217 - W.C. BAIRD et M. BUZA ,
J. org. Chem. , 1968, 33 , 4105.
- 218 - D. JASSERAD, R. GRANGER, J.P. GIRARD et J.P. CHAPAT,
C. R. Acad. Sci. , 1971, 272 , 1693.
- 219 - C.C. JOSHI et D. DEVAPRA BHAKARA ,
J. organo metal. Chem. , 1968, 15 , 497.
- 220 - R. VAIDYAMATHASWAMY, D. DEVAPRA BHAKARA et
V.V. RAO ,
Tetrahedron Letters, 1971 , p. 915.
- 221 - Frederik G. BORDWELL et M.L. DOUGLASS ,
J. amer. chem. Soc. , 1966, 85, 993.
- 222 - D.J. PASTO et J.A. GONTARZ ,
J. amer. chem. Soc. , 1969, 91 , 719.
- 223 - M.A. CHAMBERS, W.R. JACKSON et C.W. YOUNG ,
J. chem. Soc. (C), 1971, p. 2075.
- 224 - R. HEILMANN, G. de GAUDEMARAIIS et P. ARNAUD ,
C. R. Acad. Sci. , 1952, 234 , 1177 .

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
Introduction	1
CHAPITRE I : Généralités sur la synthèse d'alcools α , β -acétyléniques et α -alléniques	3
CHAPITRE II : Transposition propargyl-allénylique	11
<u>1ère Partie</u> : Substitution nucléophile.....	15
A - Généralités	17
B - Substitution d'un acétylénique par un ion hydrure	20
I - Partie bibliographique	20
II - Synthèse d'alcools α -alléniques	26
III - Synthèse d'alcools α -acétyléniques γ -substitués par les groupes OThP, OCH_3 et par Cl	29
IV - Partie expérimentale	29
1°) Synthèse d'alcools α -acétyléniques	29
substitués par les groupes OThP, OCH_3 et par Cl.	
2°) Synthèse d'alcools α -alléniques	35
C - Substitution nucléophile d'un halogénure α -acétylénique par le groupe alcoyle d'un organomagnésien.....	41
I - Partie bibliographique et théorique	41
II - Résultats expérimentaux	45
A/ Action d'un organomagnésien sur le chloro-4 butyne-2 ol-1	45
1°/ Influence de la température et de l'ordre d'addition des réactifs	46
2°/ Influence des concentrations relatives en halogénures et organomagnésien	47
3°/ Influence de l'organomagnésien	49
B/ Action sur le bromo-4-butyne-2 ol-1.....	50
C/ Influence des substituants en α de la triple liaison	52
D/ Discussion des résultats	53
III - Partie expérimentale ..	55
1°) Matières premières.	55
2°) Action des organomagnésiens sur les chlorures propargyliques	55
- Alcools α -alléniques et α -acétyléniques..	56
- Action des magnésiens sur les chlorures propargyliques $\text{X-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Cl}$	61

	<u>Pages</u>
<u>IIème Partie</u> : Réarrangement mettant en jeu un intermédiaire métallique	65
I - Partie bibliographique et théorique	69
II - Résultats expérimentaux	74
Discussion des résultats	76
III - Partie expérimentale	78
a) Matières premières	78
b) Alcools alléniques et acétyléniques	80
 CHAPITRE III : Sur les alcools α -alléniques	 87
<u>1ère Partie</u> : Isomérisation en milieu acide	93
I - Partie théorique	95
Discussion des résultats	99
II - Partie expérimentale	104
1°) Isomérisation des alcools α -alléniques	104
2°) Action de l'acide sulfurique dilué sur les alcoyl-2 butène-3 diols-1,2	110
<u>2ème Partie</u> : Action des sels mercuriques	111
I - Partie bibliographique et théorique	113
II - Résultats expérimentaux	118
1°) Action de l'acétate mercurique en milieu aqueux et méthanolique	118
2°) Action du sulfate mercurique en milieu aqueux	121
3°) Discussion des résultats	123
III - Partie expérimentale	126
1°) Action de l'acétate mercurique	126
2°) Action du sulfate mercurique	128
 CONCLUSION GENERALE	 131
DONNEES TECHNIQUES	133
BIBLIOGRAPHIE	135

Vu

Les membres du jury :

MM. G. DESCOTES

M. BERTRAND

R. GELIN

J. GORE

Vu et approuvé
Le Directeur de l'U. E. R.
de Chimie et Biochimie

D. GAUTHERON

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le **20** Janvier 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard

J. BOIDIN

